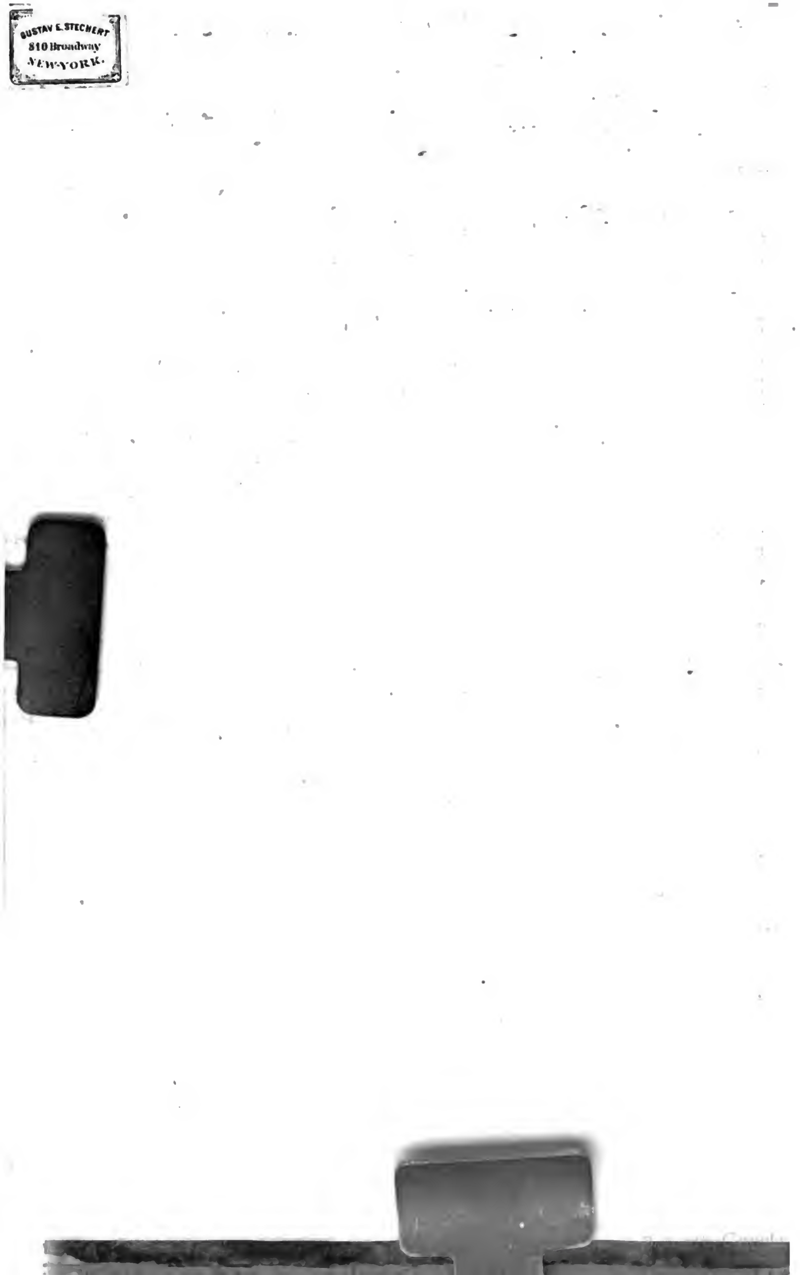

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 07159743 3



ENCYKLOPÆDIE

DER

NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN

VON

PROF. DR. W. FÖRSTER, PROF. DR. A. KENNGOTT,
PROF. DR A. LADENBURG, DR. ANT. REICHENOW,
PROF. DR. SCHENK, GEH. SCHULRATH DR. SCHLÖMILCH,
PROF. DR. W. VALENTINER, PROF. DR. A. WINKELMANN,
PROF. DR. G. C. WITTSTEIN.

II. ABTHEILUNG.

III. THEIL:

HANDWÖRTERBUCH DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. A. LADENBURG.

BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT.
1892.

Chemistry

HANDWÖRTERBUCH

DER

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. A. LADENBURG.

UNTER MITWIRKUNG

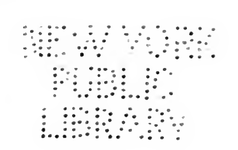
VON

DR. AHRENS-BRESLAU, PROF. DR. ANSCHÜTZ-BONN, PROF. DR. BALBIANO-ROM, PROF. DR. BIEDERMANN-BERLIN, DR. BUNZEL-BRESLAU, PROF. DR. CIAMICIAN-BOLOGNA, DR. DEITE-BERLIN, PROF. DR. DRECHSEL-LEIPZIG, DR. DÜRKOPF-BRESLAU, PROF. DR. ENGLER-KARLSRUHE, PROF. DR. HANTZSCH-ZÜRICH, PROF. DR. HEUMANN-ZÜRICH, PROF. DR. NIETZKI-BASEL, PROF. DR. PRINGSHEIM-BERLIN, PROF. DR. RÜGHEIMER-KIEL, PROF. DR. SALKOWSKI-BERLIN, PROF. DR. SEUBERT-TÜBINGEN, PROF. DR. TOLLENS-GÖTTINGEN, PROF. DR. WEDDIGE-LEIPZIG, PROF. DR. E. WIEDEMANN-ERLANGEN.

MIT HOLZSCHNITTEN.

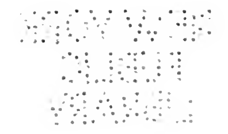
ZEHNTER BAND.





BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT.
1892.


ASTOR LIBRARY
NOV
1
1892
NEW YORK



Pyrazine *) (Anhang zu Pyridin **). Dem Vorschlage von MERZ (1) und WOLFF (7) folgend, wird jetzt allgemein als »Pyrazine« eine Klasse von Verbindungen bezeichnet, welche einen 6 gliedrigen, aus 4 Methengruppen und aus 2 in Parastellung zu einander stehenden Stickstoffatomen gebildeten Ring enthält, obwohl dieser Name schon früher von KNORR (1a) dem Tetrahydropyrazol beigelegt war. Die Bezeichnung »Piazine (Para Azine)«, wie WIDMANN (2) diese Körperklasse genannt hatte, um die Parastellung der Stickstoffatome anzudeuten, hat sich nicht in der Litteratur eingebürgert.

Das Pyrazin kann als ein Pyridin aufgefasst werden, dessen γ-Methengruppe durch ein Stickstoffatom vertreten ist; das Pyrazin steht also in derselben Beziehung zum Pyridin wie dieses zum Benzol

N
(β)CH CH(γ)
(α)CH CH(δ)
N
Pyrazin

CH(γ)
(β)CH CH(β')
(α)CH CH(α')
N
Pyridin

CH
CH CH
CH CH
CH
Benzol

---

*) 1) MASON, Ber. 1887, pag. 267; Journ. of Chem. Soc. 1889 I, pag. 97; Ber. 1889, Rf. pag. 346. 1a) KNORR, Ann. chem. pharm. 238, pag. 144. 2) WIDMANN, Journ. für pr. Chem. (2) 38, pag. 185. 3) WOLFF, Ber. 1888, pag. 1481. 4) TREADWELL u. STEIGER, Ber. 1882, pag. 1059. 4a) WLEÜGEL, Ber. 1882, pag. 1055. 5) GUTKNECHT, Ber. 1879, pag. 2291. 6) GUTKNECHT und TREADWELL, Ber. 1881, pag. 1469. 7) WOLFF, Ber. 1887, pag. 425. 8) TREADWELL, Ber. 1881, pag. 1461 und 2158. 9) OECONOMIDES, Ber. 1886, pag. 2524. 10) STÄDEL u. RÜGHEIMER, Ber. 1876, pag. 563 u. 1758, vergl. STÄDEL u. KLEINSCHMIDT, Ber. 1880, pag. 836. 11) LANG, Ber. 1885, pag. 1364. 12) ERDMANN, Ann. chem. pharm. 135, pag. 181. 12a) JAPP u. WILSON, Journ. of Chem. Soc. 1886 I, pag. 825; Ber. 1887, Rf. pag. 58. 12b) JAPP u. BURTON, Journ. of Chem. Soc. 1886 I, pag. 843; 1887 I, pag. 98; Ber. 1887, Rf. pag. 59 u. 173. 12c) BRAUN u. MEYER, Ber. 1888, pag. 1269. 12d) POLONOWSKA, Ber. 1888, pag. 490. 12e) STRACHE, Ber. 1888, pag. 2358. 13) SOMMARUGA, Wien. Acad. Ber. 81 II, pag. 204; Ber. 1880, pag. 1042; vergl. ANSCHÜTZ u. SCHULTZ, Ber. 1877, pag. 24. 14) MÖHLAU, Ber. 1881, pag. 174; Ber. 1882, pag. 2480. 15) STÖHR, Journ. für pr. Chem. (2) 43, pag. 156. 16) CLÖZ, Instit. 1843, pag. 213. 17) NATANSON, Ann. chem. pharm. 92, pag. 48; 98, pag. 291. 18) HOFMANN, Royal Soc. Proc. X, pag. 224 u. 231; XI, pag. 278. 19) HOFMANN, Ber. 1890, pag. 3297. 20) LADENBURG u. ABEL, Ber. 1888, pag. 748 u. 2706, vergl. LADENBURG, Ber. 1890, pag. 3740. 20a) LADENBURG, Ber. 1891, pag. 2400. 21) SIEBER, Ber. 1890, pag. 326; Inaug.-Dissert. Breslau 1891. 22) BISCHLER, Ber. 1891,

**) Die 2 letzten Artikel des Bandes IX (Pyridazine und Pyrimidine) müssen auch als Anhang zum Art. Pyridin aufgefasst werden. D. Red.

Die Nomenclatur der Homologen des Pyrazins ist der der Pyridinderivate nachgebildet; die 4 Kohlenstoffatome werden als α-, β-, γ-, δ-C bezeichnet, sodass sich der Ort, wo hier Substitution stattfindet, bestimmen lässt; die an die Stickstoffatome gebundenen Gruppen erhalten keine Benennung.

```
                        N
                 CH ⟋     ⟍ CH
Pyrazin, C4H4N2,    |       |    , entsteht beim Erhitzen molekularer
                 CH ⟍     ⟋ CH
                        N
```

Pyrazin, $C_4H_4N_2$, entsteht beim Erhitzen molekularer Mengen von Acetalamin und wasserfreier Oxalsäure auf 110—120° unter allmählicher Temperatursteigerung bis 190° (?).

In Wasser ziemlich leicht lösliche, auf Lackmus neutral reagirende Base (3).

Das Goldsalz, $C_4H_4N_2(HCl \cdot AuCl_3)_2$, bildet gelbe, glänzende, bei etwa 200° schmelzende Blättchen.

αγ-Dimethylpyrazin, $C_4H_2(CH_3)_2N_2$, von V. MEYER »Ketin« genannt, wird durch Reduction von Nitrosoaceton mittelst Zinn und Salzsäure erhalten und der entzinnten Lösung nach dem Versetzen mit Alkali durch Aether entzogen (4). Dieselbe Base entsteht wahrscheinlich beim Erhitzen von Ketindicarbonsäure (αγ-Dimethyl-βδ-pyrazindicarbonsäure, $C_4(CH_3)_2N_2(COOH)_2$ (4a).

Das Dimethylpyrazin ist eine ölige, zwischen 170—180° unter theilweiser Zersetzung siedende, zweisäurige Base von intensivem Alkaloïdgeruch.

Das Platinsalz, $C_6H_8N_2(2HCl)PtCl_4$, bildet goldgelbe, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Blättchen.

Dimethyl- oder Aethylpyrazin(?), $C_6H_8N_2$, entsteht bei der Condensation von Glycerin mit Ammoniaksalzen. Diese Base ist eine wasserklare, stark lichtbrechende, bei 151—151·5° (corr. 153·5—154°) völlig unzersetzt siedende

pag. 716. 23) Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. SCHERING) Patentanmeldung. 24) SCHREINER, Ann. chem. pharm. 194, pag. 68. 25) PÖHL, Ber. 1891, pag. 359. 26) HOFMANN, Jahresber. 1858, pag. 352; vergl. auch MORLEY, Ber. 1879, pag. 1793. 27) BISCHOFF, Ber. 1889, pag. 1777. 28) LELLMANN u. SCHLEICH, Ber. 1889, pag. 1387. 29) HOFMANN, Jahresber. 1859, pag. 388. 30) BISCHOFF u. NASTVOGEL, Ber. 1889, pag. 1804. 31) MORLEY, Ber. 1879, pag. 1793. 32) BISCHOFF u. TRAPESONZJANZ, Ber. 1890, pag. 1977. 33) BISCHOFF u. HAUSDÖRFER, Ber. 1890, pag. 1981. 34) MAUTHNER u. SUIDA, Monatsh. f. Chem. 1886, pag. 233. 35) WURTZ, Ann. chem. pharm. Suppl. 7, pag. 94. 36) DEMOLE, Ann. chem. pharm. 173, pag. 138. 37) BISCHOFF u. NASTVOGEL, Ber. 1889, pag. 1783. 38) BISCHOFF u. NASTVOGEL, Ber. 1890, pag. 2026. 39) BISCHOFF u. NASTVOGEL, Ber. 1890, pag. 2035. 40) BISCHOFF u. NASTVOGEL, Ber. 1890, pag. 2031. 41) CURTIUS u. GÖBEL, Journ. f. pr. Chem. 37, pag. 150; Ber. 1888, Rf. pag. 253; vergl. CURTIUS, Ber. 1883, pag. 755. 42) CURTIUS u. SCHULZ, Ber. 1890, pag. 3041, vergl. HORSFORD, Ann. chem pharm. 60, pag. 26. 43) MYLIUS, Ber. 1884, pag. 286, vergl. TRAUBE, Ber. 1882, pag. 2110. 44) MEYER, Ber. 1877, pag. 1967. 45) BISCHOFF, Ber. 1888, pag. 1258. 46) REBUFFAT, Gazz. chim. XVII, pag 231; XX, pag. 122. 47) BISCHOFF u. HAUSDÖRFER, Ber. 1890, pag. 1987. 48) ABENIUS, Ber. 1888, pag. 1665. 49) HAUSDÖRFER, Ber. 1889, pag. 1795. 50) ABENIUS, Journ. f. pr. Chem. (2) 41, pag. 79. 50a) RÜGHEIMER, Ber. 1888, pag. 3321. 51) BISCHOFF u. NASTVOGEL, Ber. 1889, pag. 1786. 52) BISCHOFF u. HAUSDÖRFER, Ber. 1890, pag. 1997. 53) ABENIUS u. WIDMANN, Ber. 1888, pag. 1662. 54) ABENIUS u. WIDMANN, Journ. f. pr. Chem. (2) 38, pag. 296. 55) ABENIUS, Journ. f. pr. Chem. (2) 40, pag. 425. 56) BISCHOFF, Ber. 1888, pag. 1258. 57) BISCHOFF u. HAUSDÖRFER, Ber. 1890, pag. 1991. 58) BISCHOFF u. HAUSDÖRFER, Ber. 1890, pag. 2003. 59) NASTVOGEL, Ber. 1889, pag. 1792. 60) NASTVOGEL, Ber. 1890, pag. 2009, 2016 u. 2022. 61) BISCHOFF u. NASTVOGEL, Ber. 1890, pag. 2040.

Flüssigkeit, welche mit Wasserdämpfen sich leicht verflüchtigt und bei 0° das spec. Gew. 1·0079, bezogen auf Wasser von + 4°, besitzt. Die Base ist in Wasser, aus dem sie durch Kalihydrat völlig abgeschieden wird, in jedem Verhältnis sowohl in der Kälte wie in der Hitze löslich und gleicht in fast allen ihren Eigenschaften einer Pyridinbase. Der Geruch erinnert an die höheren Homologen des Pyridins, nur ist derselbe etwas weniger penetrant, mehr narcotisch, an Nicotin erinnernd. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht eine in Wasser schwer lösliche, stickstoffhaltige Säure, welche bei 250—251° unter Schwärzung und theilweiser Sublimation schmilzt und in wässriger Lösung mit Eisenvitriol eine auch in der Hitze beständige Rothfärbung giebt. Das Silbersalz ist amorph und lichtempfindlich. Das Kupfersalz ist schwer löslich (15).

Salze.

Das Chlorhydrat ist eine krystallinische, ziemlich hygroskopische Masse, welche sich in Wasser sehr leicht, in concentrirter Salzsäure etwas schwerer löst und schon bei Wasserbadtemperatur sublimirt.

Das Quecksilbersalz bildet prachtvoll glänzende, in Wasser schwer lösliche Krystalle von rhomboëdrischem Habitus.

Platinsalze.

Das normale Salz, $C_6H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O$, bildet schön ausgebildete, glänzende, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle von der Farbe des Kaliumbichromates (aus Wasser). Dasselbe verwandelt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade, rascher beim Kochen der wässrigen Lösung unter Abspaltung von Salzsäure in

Das Platinsalz, $(C_6H_8N_2)_2PtCl_4$; hellgelbes, schweres, selbst in heissem Wasser kaum lösliches Krystallpulver. Aus dem Filtrat dieser Verbindung scheidet sich beim Abkühlen

Das Platinsalz, $(C_6H_8N_2 \cdot C_6H_8N_2 \cdot HCl)PtCl_4$, ab; goldgelbe, wohl ausgebildete, glänzende Krystalle.

Das Goldsalz, $C_6H_8N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + \frac{1}{2}H_2O$(?), krystallisirt in langen, prachtvollen, breiten, spröden Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser), welche in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich sind.

Das Jodmethylat ist eine krystallisirte Verbindung, welche sich gegen Kali wie die Pyridiniumjodide verhält.

αβγδ-Tetramethylpyrazin, Dimethylketin, $C_4(CH_3)_4N_2$, entsteht durch Reduction von Nitrosomethylaceton mittelst Zinn und Salzsäure (5, 6), sowie durch 6—8 stündiges Erhitzen von Hydroxy- oder Bromlävulinsäure mit concentrirtem Ammoniak auf 110—120° (7). Das Dimethylketin lässt sich der durch Schwefelwasserstoff entzinnten und mit Alkali versetzten Flüssigkeit durch Aether oder durch Destillation mit Wasserdampf entziehen.

Das Tetramethylpyrazin, welches sich aus Wasser in langen, weissen, glänzenden Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser abscheidet, sublimirt schon bei Zimmertemperatur in zolllangen, dem Phtalsäureanhydrid ähnlichen Nadeln, schmilzt bei 74—77° (Wolff), bei etwa 80° (Gutknecht) und siedet unter Wasserabgabe unzersetzt bei 189° (Gutknecht), bei 190° (Wolff). Das Hydrat verliert im Exsiccator sein Krystallwasser und bildet alsdann spröde, glänzende Prismen vom Schmp. 86°, welche sich beim Liegen an der Luft in die wasserhaltige Base zurückverwandeln.

Das Dimethylketin ist in Alkohol und Aether leicht löslich, ebenso in Natronlauge, aus der es durch Kohlensäure wieder abgeschieden wird. Es ist eine ausserordentlich flüchtige, schwache, tertiäre Base von intensiv charakteristischem Geruch, welche mit verdünnten Säuren zwei Reihen sauer reagirender Salze giebt; die wässrige Lösung reagirt neutral.

Das Dimethylketin muss als ein tetramethylirtes Pyrazin aufgefasst werden, weil es bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in Pyrazintetracarbonsäure, $C_4(COOH)_4N_2$, übergeht (7).

Die Salze dissociiren sich leicht und werden schon durch Ammoniak zerlegt.

Das Chlorhydrat, $C_8H_{12}N_2 \cdot HCl + 2H_2O$, in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt wasserfrei bei 91° (WOLFF).

Das basische Platindoppelsalz, $(C_8H_{12}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet grosse, glänzende, beim Kochen mit Wasser sich zersetzende Nadeln (WOLFF).

Das neutrale Platinsalz, $C_8H_{12}N_2(HCl)_2PtCl_4$, bildet wasserfrei ein goldgelbes Pulver, mit 4 Molek. Krystallwasser rothe, glänzende, goldfarbige Nadeln (GUTKNECHT, WOLFF).

Tetramethylpyrazinammoniumjodid, $C_8H_{12}N_2 \cdot CH_3J + 2H_2O$, aus der Base durch Erwärmen mit Jodmethyl auf 100° erhalten, krystallisirt aus Wasser in hellgelben, leicht löslichen Nädelchen. Dieselben verlieren über Schwefelsäure ihr Krystallwasser und schmelzen alsdann bei 216° unter Zerfall in ihre Componenten (7).

Tetramethylpyrazinammoniumchlorid wird aus dem entsprechenden Jodid durch Schütteln mit Chlorsilber erhalten; weisse, bei ungefähr 105° schmelzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Das Platinsalz, $C_4(CH_3)_4N_2 \cdot CH_3Cl \cdot HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$, krystallisirt in orangerothen Pyramiden.

Tetramethyl- oder Diäthylpyrazin(?), $C_8H_{12}N_2$, (Darstellung vergl. Dimethyl- oder Aethylpyrazin pag. 2), ist ein mit Wasser mischbares und mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel, welches bei 174·5° (corr. 178·5°) siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·9852 bezogen auf Wasser von + 4° besitzt; es ähnelt im Geruch den niederen Homologen des Pyridins (15).

Das Platinsalz krystallisirt in gelben Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

Das Goldsalz fällt als Oel, welches sich rasch in schöne Krystallblättchen umwandelt.

Das Quecksilbersalz bildet compacte, gut ausgebildete Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser), welche in Wasser schwer löslich sind.

αγ-Dimethyl-βδ-diäthylpyrazin, Diäthylketin, $C_{10}H_{16}N_2$, $C_4(CH_3)_2 \cdot (C_2H_5)_2N_2$, wird durch Reduction des Nitrosoacetylacetons mittelst Zinn und Salzsäure oder mittelst Natriumamalgam und Wasser gewonnen. Das krystallwasserhaltige Ketin ist eine blendend weisse Krystallmasse, welche sich bei der Sublimation in grosse, glasglänzende Prismen von ausgezeichneter Schönheit verwandelt. Das zwischen Fliesspapier abgepresste Ketin vom Schmp. 42·5 verliert über Chlorcalcium sein Krystallwasser und verwandelt sich in ein farbloses, durchsichtiges Oel von schwach narcotischem Geruch und alkalischer Reaction, welches unzersetzt bei 215—217° (corr.) siedet. Die Constitution dieses alkylirten Pyrazins ergiebt sich aus seinem Oxydationsprodukt, der Ketindicarbonsäure (vergl. αγ-Dimethyl-βδ-pyrazindicarbonsäure) (8, 9).

αγ-Dimethyl-βδ-diäthylpyrazindibromid, $C_{10}H_{16}N_2Br_2$, ist ein unbeständiger, intensiv gelber Niederschlag.

Das Chlorhydrat bildet leicht lösliche, grosse, farblose Krystalle.

Das Platinsalz, $C_{10}H_{16}N_2(2HCl)PtCl_4$, krystallisirt in orangerothen, glänzenden, in Wasser ziemlich löslichen Prismen.

Das Silbersalz, $C_{10}H_{16}N_2 \cdot AgNO_3$, ist eine lichtempfindliche, in Wasser fast unlösliche krystallinische Verbindung (10).

αγ-Dimethyl-βδ-dipropylpyrazin, Dipropylketin, $C_{12}H_{20}N_2$, $C_4(CH_3)_2 \cdot (C_3H_7)_2N_2$, wie die übrigen Ketine gewonnen, ist ein wasserhelles, leicht bewegliches, sich bald braun färbendes Oel von narcotischem Geruch, welches

unter theilweiser Zersetzung bei 235—240° siedet. Das Dipropylketin ist eine einsäurige Base, welche in Wasser schwer löslich ist und mit diesem kein krystallisirendes Hydrat bildet. Mit Brom entsteht ein schwerer, gelber Niederschlag, der schon bei Zimmertemperatur sublimirt (8).

Das Silbersalz, $C_{12}H_{20}N_2 \cdot AgNO_3 + H_2O$, ist ein in Wasser schwer löslicher, sich rasch dunkel färbender, krystallinischer Niederschlag.

Das Platinsalz, $(C_{12}H_{20}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche Octaëder.

αγ-Dimethyl-βδ-diisobutylpyrazin, Diisobutylketin, $C_{14}H_{24}N_2$, $C_4(CH_3)_2 \cdot (C_4H_9)_2N_2$, analog den übrigen Ketine durch Reduction des Isonitrosoisobutylketons gewonnen, ist ein hellgelbes, zwischen 242—244° ohne Zersetzung siedendes Oel, welches die Eigenschaften der Pyrazinreihe theilt; es ist eine zweisäurige Base (11).

Das Platinsalz, $C_{14}H_{24}N_2(2HCl)PtCl_4$, bildet orangegefärbte Nadeln.

αβ-Diphenylpyrazin, $C_{16}H_{12}N_2$, $N\begin{smallmatrix}\diagup CH \cdot CH \diagdown \\ \diagdown C \cdot C \diagup\end{smallmatrix}N$ (mit C_6H_5 an den beiden C), durch Destillation des αβ-Diphenyldihydropyrazins erhalten, bildet farblose Platten, welche bei 118° schmelzen und unter theilweiser Zersetzung (Abspaltung von Benzol) bei 340° destilliren; es ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Ligroïn schwer, in Wasser nicht löslich. Das αβ-Diphenylpyrazin vereinigt sich nicht mit Jodmethyl und scheidet sich aus seinen Lösungen in concentrirten Mineralsäuren auf Zusatz von Wasser ab. Bei der Reduction in heisser, amylalkoholischer Lösung mittelst Natrium entsteht das entsprechende Piperazinderivat (1).

Das Platinsalz, $(C_{16}H_{12}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet gelbe, lange, prismatische Krystalle.

Dinitrodiphenylpyrazin, $C_{16}H_{10}N_4O_4$, durch Erwärmen des αβ-Diphenylpyrazins mit concentrirter Salpetersäure erhalten, ist ein gelbes, amorphes Pulver, welches in heissem Alkohol leicht, in Aether und Benzol schwer, in Ligroïn nicht löslich ist.

αγ-Diphenylpyrazin, Isoïndol, $C_{16}H_{12}N_2$, $C_4H_2(C_6H_5)_2N_2$ (7), wird durch Kochen oder Erhitzen von Chloracetophenon mit wässrigem Ammoniak auf 130—140° (10) sowie durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromacetophenon bei gewöhnlicher Temperatur erhalten (7, 10). Dieselbe Verbindung entsteht durch Fällen des Esoamidoacetophenons mit Ammoniak (12c).

Das Isoindol krystallisirt in grossen, dicken, rhombischen Tafeln (aus Essigsäureanhydrid), welche bald gelb oder schwach grün, bald tiefroth oder dunkelblau gefärbt sein können; es ist eine tertiäre Base, welche bei 194—195° schmilzt und in perlmutterglänzenden Blättchen sublimirt; es ist in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig sehr schwer, in Wasser nicht löslich. Das αγ-Diphenylpyrazin löst sich in concentrirter Salzsäure und wird daraus durch Wasser vollständig wieder abgeschieden.

Tetraphenylpyrazin, Ditolanazotid, Tetraphenylazin, $C_{28}H_{20}N_2$, $C_4(C_6H_5)_4N_2$, entsteht neben Benzoïnidam durch 6 stündiges Erhitzen von Benzoïn mit alkoholischem Ammoniak auf 100° oder durch Digeriren mit Ammoniumacetat (12, 12a), sowie bei der Reduction des Benzilmono- bezw. dioxims mittelst Natriumamalgams (12c).

Das Tetraphenylpyrazin bildet glänzende, flache, schief abgestumpfte Nadeln (aus Benzol) (12d) vom Schmp. 246°, welche bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren und in concentrirter Schwefelsäure sich mit rother Farbe lösen. Es wird von Alkohol nur wenig, von heissem Fuselöl leichter, von kochendem Ben-

zol sehr leicht aufgenommen. Beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht Tetraphenylenpyrazin (12b).

Tetranitrotetraphenylpyrazin, $C_{28}H_{16}N_2(NO_2)_4$, ist ein voluminöser, gelblich weisser, amorpher Niederschlag vom Schmp. 130—140°.

Xenylenmethylpyrazin, $C_{17}H_{12}N_2$,

$$\begin{array}{c} C_6H_4\cdot C \diagup^{N} \diagdown C\cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad\qquad \\ C_6H_4\cdot C \diagdown_{N} \diagup CH \end{array}$$

, entsteht durch Einwirkung von überschüssigem, wässrigem Propylendiamin auf eine kochende, alkoholische Lösung von Phenanthrenchinon. Das Xenylenmethylpyrazin bildet reinweisse, dünne, biegsame Nadeln vom Schmp. 127—128°, welche in Benzol und Chloroform sehr leicht, in heissem Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich sind. Es wird von concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe aufgenommen und durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Ausbeute 86 § (12e).

Das Chlorhydrat bildet Nadeln (aus heisser, concentrirter Salzsäure), welche durch Wasser, Alkohol, sogar durch Luftzutritt zersetzt werden.

Das Platinsalz, $(C_{17}H_{12}N_2\cdot HCl)_2PtCl_4$, ist stark hygroskopisch und spaltet Salzsäure ab; es sintert bei 240° unter Zersetzung, ohne zu schmelzen.

Tetraphenylenpyrazin, Diphenanthrylenazotid, Tetraphenylenazin, $C_{28}H_{16}N_2$,

$$\begin{array}{c} C_6H_4\cdot C \diagup^{N} \diagdown C\cdot C_6H_4 \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ C_6H_4\cdot C \diagdown_{N} \diagup C\cdot C_6H_4 \end{array}$$

, entsteht beim Erhitzen von Tetraphenylpyrazin mit Natronkalk (vergl. Tetraphenylpyrazin), sowie bei 30 stündigem Erhitzen von Phenanthrenchinonimid auf 100° (13).

Das Tetraphenylenpyrazin bildet ein gelbes, glänzendes, krystallisirtes Pulver oder lange, breite, farblose Nadeln, welche sublimiren und oberhalb der Siedetemperatur des Schwefels schmelzen; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.

Diphenyl-αβγδ-tetramethyldihydropyrazin, $C_4(CH_3)_4N_2(C_6H_5)_2$, bildet sich beim vorsichtigen Erwärmen von β-Bromlävulinsäure (1 Thl.) mit Anilin (3 Thle.); aus dem Reactionsprodukte wird das Pyrazin nach Entfernung des überschüssigen Anilins mittelst Salzsäure durch Destillation mit Wasserdampf abgeschieden (3, 7).

Atlasglänzende, weisse, im Licht sich gelb färbende Blätter vom Schmp. 107 bis 108°, vom Siedep. 281°. Es ist in Aether, Chloroform und siedendem Alkohol leicht, in heissem Wasser schwer, in kaltem Wasser sowie in verdünnter Schwefelsäure so gut wie gar nicht löslich. Das Diphenyltetramethyldihydropyrazin wird von concentrirter Salz- oder Schwefelsäure leicht aufgenommen, aus diesen Lösungen jedoch durch Wasser unverändert abgeschieden.

Diphenyl-αγ-diphenyldihydropyrazin, Diphenyldiisoïndol, $C_{28}H_{22}N_2$, $C_4H_2(C_6H_5)_2N_2(C_6H_5)_2$, wird durch Eintragen von Bromacetophenon oder besser von Acetophenonanilid in siedendes Anilin erhalten; beim Versetzen des Reactionsproduktes mit Salzsäure bleibt das Pyrazin als hellgelbe, krystallinische Masse zurück, welche durch Destillation im luftverdünnten Raum und nachheriger Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff gereinigt wird (14).

Das Diphenyl-αγ-diphenyldihydropyrazin bildet perlmutterglänzende Blättchen,

welche bei 181° unter theilweiser Sublimation schmelzen; es siedet über 360° und ist unter einem Druck von 64 Millim. unzersetzt destillirbar; dieses Pyrazin ist eine tertiäre Base, welche in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht, in Wasser nicht löslich ist; dasselbe wird von siedender, concentrirter Chlor- bezw. Bromwasserstoffsäure aufgenommen und daraus durch Wasser wieder abgeschieden.

Das Pikrat, $C_{28}H_{22}N_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet mennigrothe Prismen vom Schmp. 127° (aus alkoholischer Lösung).

Die Nitrosoverbindung, $C_{28}H_{20}N_2(NO)_2$, wird durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Diphenyldiisoindol in essigsaurer Lösung erhalten; gelbe, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer lösliche, spitze, rhombische Blättchen vom Schmp. 244° (aus Anilin und Eisessig).

Das der Nitrosoverbindung entsprechende Chlorhydrat, $C_{28}H_{20}N_2(NO)_2 2HCl$, bildet sich beim Versetzen der Nitrosoverbindung mit concentrirter Salzsäure; wird durch Wasser zersetzt.

Das entsprechende Nitrat, $C_{28}H_{20}N_2(NO)_2 2HNO_3$, verhält sich wie das Chlorhydrat.

Die Amidoverbindung wird aus der Nitrosoverbindung mittelst Zinn und concentrirter Salzsäure erhalten.

Diphenyl-αγ-diphenyldihydropyrazinfarbstoffe.

Diphenyldiisoïndolazotribrombenzol, $C_{40}H_{24}N_6Br_6$, bildet orangegelbe Prismen vom Schmp. 149—150°; leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser (14).

Das Chlorhydrat, $C_{40}H_{24}N_6Br_6 \cdot 2HCl$ (aus Diphenyldiisoindol und Tribromdiazobenzolchlorhydrür), bildet feine, gelbbraune, weder in Wasser noch in Alkohol lösliche Nädelchen (MÖHLAU).

Diphenyldiisoïndolazodibromphenol, $C_{40}H_{26}N_6Br_4O_2$, bildet gelbgrüne Prismen, welche bei 198° unter Zersetzung schmelzen und sich in Natronlauge lösen (MÖHLAU). Das Natronsalz färbt Wolle orange, Seide gelb.

Das Chlorhydrat entsteht aus Diphenyldiisoindol und Paradiazodibromphenol; metallisch glänzende, olivfarbene, in Wasser nicht lösliche Prismen.

Diphenyldiisoïndolazobenzolsulfosäure, $C_{40}H_{30}N_6S_2O_6$, entsteht aus Diphenyldiisoindol und Diazosulfanilsäure; rothbraune, metallisch glänzende, schwer lösliche Schüppchen (14).

Das Natriumsalz, $C_{40}H_{28}N_6SO_4(ONa)_2$, krystallisirt in wasserhaltigen Blättchen. Dasselbe färbt Wolle und Seide in der Nüance des Chrysoïdins, aber etwas schwächer als Diphenyldiisoindolazodibromphenolnatrium.

Das Silbersalz bildet zinnoberrothe Prismen.

αβ-Diphenyldihydropyrazin, $C_{16}H_{14}N_2$, $N\begin{cases}CH_2 \cdot CH_2\\ C \cdot C\end{cases}N$, mit C_6H_5 an beiden C, durch

halbstündiges Erhitzen molecularer Mengen von Benzil und Aethylendiaminhydrat in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler erhalten, krystallisirt in schönen, gelben, bei 160—161° schmelzenden Prismen, welche sich nicht in Wasser, spärlich in kaltem, reichlich in warmem Alkohol und leicht in Aether und Benzol lösen. Beim Erhitzen mit concentrirten Mineralsäuren zerfällt es in seine Componenten (1).

αβ-Diphenylpyrazin-γ-methyldihydropyrazin, $C_{17}H_{16}N_2$,

$N\begin{cases}CH(CH_3) \cdot CH_2\\ C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)\end{cases}N$, durch Einwirkung von Propylendiamin auf Benzil in kochender, alkoholischer Lösung erhalten, bildet fast weisse, feine, bei 111—112°

schmelzende Nädelchen, welche in Benzol, Chloroform und heissem Alkohol leicht, in Ligroïn ziemlich schwer, in Wasser nicht löslich sind. Durch Säuren wird es in seine Componenten zerlegt (12e).

Piperazine.

Als »Piperazine« bezeichnet man nach Analogie von »Pyridin und Piperidin« diejenigen Verbindungen, welche sich durch einen Mehrgehalt von 6 Wasserstoffatomen von Pyrazin bezw. dessen Homologen unterscheiden.

Piperazin, Piperazidin, Aethylenimin, Diäthylendiimin, Diäthylendiamin, $C_4H_{10}N_2$,

$$\begin{array}{ccc} & NH & \\ CH_2 & & CH_2 \\ CH_2 & & CH_2 \\ & NH & \end{array}$$

, entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Aethylenchlorid bezw. -bromid mit Ammoniak (16, 17, 18, 19), bei der trocknen Destillation von Aethylendiaminchlorhydrat (20), bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Aethylendiamin (21) und endlich bei der Destillation von p-Dinitrosodiphenylpiperazin mit Kalilauge (22).

Das Piperazin wird technisch nach einem bislang nicht bekannten Verfahren hergestellt (23).

Das Piperazin bildet im geschmolzenen Zustande eine schneeweisse, harte Krystallmasse oder grosse, durchsichtige Krystalle (aus absolutem Alkohol), die bei 104° schmelzen und vollkommen trocken bei 145—146° destilliren. Die in feuchter Luft ziemlich zerfliessliche Base zieht mit grosser Begierde Kohlensäure an und ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich; die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch. Mit Jodäthyl entstehen Ammoniumverbindungen. Ob das Piperazin mit dem Spermin SCHREINER's identisch ist oder nicht, lässt sich bislang nicht entscheiden (25).

Das Chlorhydrat, $C_4H_{10}N_2 \cdot 2HCl$, bildet lange, schräg zugespitzte Spiesse oder feine, verfilzte Nadeln (aus Wasser nach Zusatz von Alkohol), welche in Wasser ausserordentlich löslich sind.

Das Platinsalz, $C_4H_{10}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, bildet charakteristische, gelbe, vierseitige Blättchen, welche in kaltem Wasser gar nicht (LADENBURG und ABEL), in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Das Goldsalz, $C_4H_{10}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$, bildet hellgelbe, perlmutterglänzende, zarte Blättchen (aus Salzsäure), die, einmal trocken geworden, in Wasser schwer löslich sind.

Quecksilbersalze.

Das Salz, $C_4H_{10}N_2 \cdot 2HCl \cdot HgCl_2$, bildet sternförmig gruppirte Nadeln, welche in heissem Wasser leicht löslich sind und daraus durch Alkohol gefällt werden (SIEBER).

Das Salz, $C_4H_{10}N_2 \cdot 2HCl \cdot 3HgCl_2$, bildet federkielartige Gebilde von zusammengedrängten Nadeln (LADENBURG und ABEL).

Das Jodwismuthsalz, $3(C_4H_{10}N_2 \cdot 2HJ)4BiJ_3$, bildet ein granatrothes Pulver (aus quadratischen Tafeln bestehend), oder zu Rosetten vereinigte, granatrothe Blättchen, welche in Wasser nicht ohne Zersetzung löslich sind (LADENBURG und ABEL).

Das Acetat krystallisirt in langen, schönen, glänzenden Nadeln (SIEBER).

Das Pikrat, $C_4H_{10}N_2 \cdot [C_6H_2(NO_2)_3OH]_2$, bildet gelbe Nadeln (aus Wasser), welche in heissem Wasser leicht löslich sind.

Dibenzoylpiperazin, $C_4H_8N_2(COC_6H_5)_2$, durch Schütteln einer verdünnten Natronlösung mit Piperazin und Benzoylchlorid erhalten, krystallisirt aus heissem Alkohol in gut ausgebildeten, durchsichtigen Rhomben vom Schmp. 191° (19).

Ammoniumjodide. Piperazin bildet mit Jodmethyl die folgenden Verbindungen: $C_4H_8N_2(C_2H_5)_2 2HJ$, $C_4H_8N_2(C_2H_5)_2C_2H_5J \cdot HJ$ und $C_4H_8N_2(C_2H_5)_2 2C_2H_5J$ (19).

Dinitrosopiperazin, $C_4H_8N_2(NO)_2$, bildet schwach gelblich gefärbte, glänzende Blätter (aus Wasser) welche bei 158° schmelzen und in kaltem Wasser und Aether schwer, in heissem Wasser und heissem, verdünntem Alkohol leicht löslich sind; es lässt sich aus heisser, verdünnter Natronlauge unverändert umkrystallisiren und scheint weder durch concentrirte Schwefelsäure noch durch concentrirte Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen zu werden (20a).

Dimethylpiperazin, $C_4H_8N_2(CH_3)_2$, wird durch mehrstündiges Erwärmen einer wässrigen Piperazinlösung mit überschüssigem, methylschwefelsaurem Kalium erhalten und nach Verschwinden der alkalischen und der Nitrosoreaction in der üblichen Weise durch Natronhydrat abgeschieden und mit Wasserdampf übergetrieben (20a).

Das Dimethylpiperazin ist eine leicht flüchtige Base von penetrantem, an Methylamin erinnernden Geruch.

Das Chlorhydrat, $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ (bei 100°), krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, ziemlich luftbeständigen Prismen, welche bei 100° ihren Glanz verlieren.

Das Platinsalz, $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, krystallisirt aus concentrirter Salzsäure in kleinen, glänzenden Prismen.

Das Jodcadmiumsalz, $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HJ \cdot CdJ_2$, krystallisirt aus Wasser in schönen, dicken, farblosen Prismen.

Das Goldsalz, das Jodwismuthsalz und das Perjodid sind schwer lösliche, krystallinische Niederschläge.

αβ-Diphenylpiperazin, $C_{16}H_{18}N_2$, $NH\left\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ \underset{C_6H_5}{CH}\cdot\underset{C_6H_5}{CH}\end{matrix}\right\rangle NH$ (1). Bei der Reduction des αβ-Diphenylpyrazins mittelst Natrium in heisser, amylalkoholischer Lösung entstehen 2 isomere Verbindungen, welche als α- und β-Derivat unterschieden werden. Die Trennung gründet sich auf die grössere Löslichkeit der β-Verbindung in Ligroïn.

Das α-Derivat krystallisirt in langen, glänzenden, bei 122—123° schmelzenden Nadeln (aus Ligroïn), welche in Alkohol und Benzol leicht, in Aether und Ligroïn schwerer, in Wasser nicht löslich sind.

Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{18}N_2 \cdot 2HCl$, krystallisirt in langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 310°.

Das Platinsalz, $(C_{16}H_{18}N_2 \cdot HCl)_2 + \frac{1}{2}H_2O$, scheidet sich aus verdünnter Salzsäure in goldgelben, prismatischen Nadeln ab.

αβ-Diphenyltetranitrosopiperazin, $C_{16}H_{14}N_2(NO)_4$, aus dem Chlorhydrat des entsprechenden Piperazins durch Einwirkung von Natriumnitrit erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prismatischen, bei 142—143° schmelzenden Nadeln, welche in Alkohol und Benzol leicht, in Aether schwer, in Wasser und Ligroïn nicht löslich sind.

Dimethyl-αβ-diphenylpiperazin, $C_{16}H_{16}N_2(CH_3)_2$, aus dem Jodhydrat, $C_{18}H_{22}N_2 \cdot HJ$, (aus αβ-Diphenylpiperazin und Jodmethyl) durch Natriumcarbonat abgeschieden, krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln vom Schmp. 263—264°; es ist in heissem Alkohol und Wasser leicht, in Aether und Benzol schwer löslich.

Das Platinsalz, $(C_{18}H_{22}N_2)_2(2HCl)PtCl_4 + 8H_2O$, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in gelben, prismatischen Nadeln.

Das β-Derivat krystallisirt in langen, seideglänzenden, bei 108—109° schmel-

zenden Nadeln (aus 50 pro. Alkohol), welche in Alkohol und Benzol leicht, in Aether schwerer löslich sind.

Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{18}N_2 \cdot 2HCl$, bildet prismatische Nadeln, welche gegen 295° schmelzen.

Das Platinsalz, $C_{16}H_{18}N_2(2HCl)PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt aus Alkohol in langen, blassgelben Nadeln.

Diphenylpiperazin, HOFMANN's Diäthylendiphenyldiamin, $C_{16}H_{18}N_2$,

$$\begin{array}{ccc} & N\cdot C_6H_5 & \\ CH_2 & & CH_2 \\ CH_2 & & CH_2 \\ & N\cdot C_6H_5 & \end{array}$$

, wird durch Erhitzen von Aethylenbromid und Anilin für sich (26), in Gegenwart von geglühtem Natriumacetat oder besser Carbonat auf 120—160° (27), in Gegenwart von Kalilauge auf 100 bezw. 130—140° (28), durch Einwirkung von Aethylenbromid auf alkoholisches Aethylendiphenyldiamin bei 100° (29), sowie von Malonsäureäthylester auf Aethylendiphenyldiamin (30) erhalten.

Darstellung. Erwärmt man 100 Grm. Anilin mit ebenso viel Aethylenbromid gelinde im Wasserbade, so erfolgt bald eine lebhafte Reaction, welche das Erstarren des Gefässinhaltes zur Folge hat. Nach Zusatz von weiteren 110 Grm. Aethylenbromid erhitzt man die Reactionsmasse mehrere Stunden lang am Rückflusskühler auf 130— 140° und lässt währenddem so viel höchstconcentrirte Kalilauge zufliessen, als zur Bindung des sämmtlichen Broms nothwendig ist. Sobald der organische Theil des Kolbens fest wird, unterbricht man das Erhitzen und entfernt aus dem Reactionsprodukt das entstandene Bromkali durch Waschen mit Wasser. Das noch beigemengte Aethylenbromid wird durch Destillation mit Wasserdampf, das sich gleichzeitig gebildete Diphenyläthylendiamin durch Auswaschen mit heissem Alkohol bezw. mit schwach salzsäurehaltigem Wasser entfernt. Ausbeute 90—100 Grm. an Diphenylpiperazin (28).

Das Diphenylpiperazin krystallisirt aus heissem Alkohol in Nadeln, welche bei 157° (HOFMANN), 163·5° (BISCHOFF) schmelzen und bei 300° unter Zersetzung sieden; es ist in kaltem Alkohol schwer, in Wasser gar nicht löslich.

Dinitrosodiphenylpiperazin, $C_{16}H_{16}N_2(NO)_2$, wird durch Einwirkung von Natriumnitrit (1 Grm.) auf eine Lösung von Diphenylpiperazin (1 Grm.) in Salzsäure (20 Grm.) und Wasser (700 Grm.) erhalten und nach dem Filtriren aus der Reactionslösung durch Ammoniumcarbonat abgeschieden (28, 31).

Das Dinitrosopiperazin krystallisirt aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol in kurzen, schwarzen Nadeln, welche durch siedende, wässrige Natronlauge nicht verändert werden. Durch Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure in der Wärme entsteht Diamidopiperazin, bei der Destillation mit alkoholischem Kali bildet sich Piperazin (22).

Diamidodiphenylpiperazin, $C_{16}H_{16}N_2(NH_2)_2$, wird als Chlorhydrat durch Reduction des Dinitrosodiphenylpiperazins mittelst Zinnchlorür und Salzsäure erhalten. Das Reactionsprodukt wird mit Wasser versetzt und nach 24stündigem Stehen durch Filtration von den sich ausscheidenden, theerartigen Produkten getrennt. Die ablaufende Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff entzinnt und das Chlorhydrat durch Concentration gewonnen (28).

Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{20}N_4 \cdot 4HCl + 4H_2O$, krystallisirt in farblosen, gut ausgebildeten Prismen.

Farbstoffe des Diphenylpiperazins bezw. des Diamidodiphenylpiperazins.

Aus Diphenylpiperazin und diazotirter Sufanilsäure entsteht ein in Wasser schwer lösliches Pulver.

$$NaSO_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2 \diagup\end{matrix}N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NaSO_3,$$

welches Wolle und Seide viel reiner gelb färbt, als Helianthin.

Aus Diphenylpiperazin und der Diazoverbindung der β-Naphtylaminsäure entsteht ein Tetrazofarbstoff $NaSO_3\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2 \diagup\end{matrix}N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NaSO_3$, welcher Wolle und Seide echt bordeauroth färbt.

Aus Diphenylpiperazin und Naphtoldisulfosäure bildet sich eine Baumwolle schön blauviolett färbende Verbindung von der Zusammensetzung

$$(NaSO_3)_2(OH)C_{10}H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2 \diagup\end{matrix}N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_4(OH)(NaSO_3)_2.$$

Aus Diphenylpiperazin und Benzotrichlorid entseht das farblose Carbinol des Triphenylmethanderivats

$$\begin{matrix} C_6H_4\cdot N\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2 \diagup\end{matrix}N\cdot C_6H_4 \\ \diagdown \qquad\qquad \diagup \\ C \\ \diagup \quad \diagdown \\ OH \quad C_6H_5 \end{matrix}$$

welches mit Säuren dem Malachitgrün ähnlich gefärbte Salze bildet.

Das Diamidodiphenylpiperazinchlorhydrat liefert neben zwei Molekülen Phenol oder Naphtol, mittelst Eisenchlorid oxydirt, blaue Farbstoffe aus der Indophenolgruppe, neben zwei Molekülen eines salzsauren Amins, mittelst Kaliumbichromat oxydirt, Indamine (28).

Diphenylpiperazinmonoammoniummethyljodid, $C_{17}H_{21}N_2J$, $C_4H_8N_2(C_6H_5)_2(CH_3J)$, durch Erhitzen der Componenten auf 100° erhalten, krystallisirt; durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd entsteht eine stark alkalisch reagirende Lösung, welche mit Platinchlorid und Salzsäure einen blassgelben, amorphen Niederschlag, $[C_4H_8N_2(C_6H_5)_2CH_3Cl]_2PtCl_4$, liefert (26).

Diphenylpiperazinmonoammoniumäthyljodid, $C_{18}H_{23}N_2J$, $C_4H_8N_2(C_6H_5)_2(C_2H_5J)$, durch Erhitzen der Componenten auf 100° erhalten, bildet gelblich weisse Nadeln vom Schmp. 100° (26).

Di-p-methoxydiphenylpiperazin, $C_{18}H_{22}N_2O_2$,

$$CH_3O\cdot C_6H_4\cdot N\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2 \diagup\end{matrix}N\cdot C_6H_4\cdot OCH_3,$$

durch Erhitzen von Paranisidin und Aethylenbromid in Gegenwart von geglühtem Natriumacetat oder Carbonat auf 120—160° erhalten, krystallisirt in vorzüglich ausgebildeten, schiefwinkligen Tafeln vom Schmp. 233°, welche in Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer, in heissem Benzol, Chloroform und Aceton etwas leichter löslich sind (27, 32).

Nitrosoderivate.

Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf das in Eisessig gelöste Piperazinderivat bei 80 bis 90° entstehen rothgelbe, bei 150—155° schmelzende Blättchen bezw. schwarzbraune, bei 155° schmelzende, gut ausgebildete Nadeln von der Zusammensetzung $C_{18}H_{20}N_4O_5$, ausserdem noch rothe, bei 215—220° unter Zersetzung schmelzende Krystallblättchen von der Zusammensetzung $C_{18}H_{16}N_4O_6$ (32).

Di-p-äthoxydiphenylpiperazin, $C_{20}H_{26}N_2O_2$,

$$C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot N\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2 \diagup\end{matrix}N\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5,$$

aus Phenetidin und Aethylenbromid wie das Di-p-methoxydiphenylpiperazin gewonnen, bildet Krystalle (aus Aethylenbromid) vom Schmp. 223° (27, 32).

Di-p-äthoxydiphenylmononitrosopiperazin, $C_{20}H_{25}N_3O_3$,

$$C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot N\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot C \diagup\end{matrix}N\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5, \quad C = N\cdot OH$$

durch Einwirkung von Natriumnitril auf das entsprechende Piperazin in eisessigsaurer Lösung bei 80—90° erhalten, bildet orangegelbe Krystalle (aus 50proc. Alkohol), welche bei etwa 80° schmelzen und bei 170° unter Gasentwicklung sich zersetzen. Gleichzeitig entstehen gelbroth gefärbte Krystalle, welche die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_4O_6$ besitzen und bei 120—130° sich zersetzen (32).

Di-o-tolylpiperazin, $C_{18}H_{22}N_2$, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \langle {CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2} \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, aus o-Toluidin und Aethylenbromid wie das Di-p-methoxydiphenylpiperazin erhalten, bildet farblose Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 170—171° (27, 33, 34). Beim Kochen mit Zinkstaub entsteht Indol (34).

Di-o-tolyldinitrosopiperazin, $C_{18}H_{20}N_4O_4$ (?), durch Einwirkung von gasförmiger, salpetriger Säure auf das in concentrirter Schwefelsäure gelöste Piperazinderivat erhalten, krystallisirt aus Benzol bezw. Steinkohlentheerbenzin in citronengelben, bei 282° schmelzenden Prismen, welche sich in heissem Alkohol, Aether, Aceton, Petroleumäther, Chloroform und Eisessig schwer, in Benzol etwas leichter lösen (33).

Di-p-tolylpiperazin, $C_{18}H_{22}N_2$, entsteht durch Einwirkung von p-Toluidin auf salzsaures Glycol (35), sowie durch Destillation von Oxäthentoluidin (36).

Die Darstellung geschieht nach dem von BISCHOFF angegebenen Verfahren durch Erhitzen von p-Toluidin und Aethylenbromid in Gegenwart von geglühtem Natriumcarbonat. Ausbeute 74 % (33).

Das Di-p-tolylpiperazin bildet farblose Prismen, welche bei 187° (BISCHOFF), bei 189—190° (WURTZ und DERNOLE) schmelzen und bei 360° destilliren; es ist in Alkohol sehr wenig löslich.

Das Platinsalz hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{22}N_2(2HCl)PtCl_4$.

Di-p-tolyldinitrosopiperazin, $C_{18}H_{20}N_4O_4$ (?) (vergl. Di-o-tolyldinitrosopiperazin), durch Einwirkung von Natriumnitrit auf das entsprechende, in Eisessig gelöste Piperazinderivat erhalten, ist ein orangegelbes, bei 166—167° schmelzendes Krystallpulver, welches in Schwefelkohlenstoff und Aceton sehr leicht, in Aether und Ligroïn schwer bezw. sehr schwer, in Wasser gar nicht löslich ist.

Di-o-tolylpiperazinammoniummethyljodid, $C_{18}H_{22}N_2 \cdot CH_3J$, durch Erhitzen der Componenten auf 100° erhalten, bildet dunkelrothe, metallglänzende Krystallwarzen, welche durch Kali nicht verändert werden. Durch Behandlung mit Silberoxyd entsteht eine starke Base.

Di-α-naphtylpiperazin, $C_{24}H_{22}N_2$, $C_{10}H_7 \cdot N \langle {CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2} \rangle N \cdot C_{10}H_7$, aus α-Naphtylamin, Aethylenbromid und wasserfreiem Natriumcarbonat erhalten, krystallisirt aus heissem Chloroform in farblosen, bei 265° schmelzenden Prismen, welche in Alkohol und Salzsäure sehr schwer löslich sind (27).

Di-β-naphtylpiperazin, $C_{24}H_{22}N_2$, aus β-Nathylamin, Aethylenbromid und wasserfreiem Natriumcarbonat erhalten, bildet farblose, bei 228° schmelzende Krystalle, welche in kaltem Chloroform bezw. Eisessig schwer, in heissem leichter löslich sind.

Das Di-β-naphtylpiperazin wird von kaltem und heissem Wasser, von Alkohol, Aether, Benzol, Xylol, Aceton, Ligroïn und Salzsäure nicht aufgenommen (27, 33).

Acipiperazine.

A. Monoaciperazine.

Der CO-Gruppe im Piperazinring wird der Name aci beigelegt; die Reste oder Atome, welche die Imidwasserstoffe vertreten, werden ohne Praefix in dem combinirten Namen vorangestellt. Die Substitutionsstellen an den Kohlenstoffatomen werden in der üblichen Weise hervorgehoben (27).

Diphenylmonoacipiperazin, $C_{16}H_{16}N_2O$,

$$C_6H_5 \cdot N \lt \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} \gt N \cdot C_6H_5,$$

durch 3½—4stündiges Erhitzen von Aethylendiphenyldiamin und Chloressigsäure in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat am Rückflusskühler erhalten, ist in den meisten Lösungsmitteln, Wasser und Ligroïn ausgenommen, leicht löslich. Schmp. 148°. Beim Kochen mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge entsteht Anilidoäthylenphenylglycin, bei der Oxydation mittelst Chromsäure in eisessigsaurer Lösung bildet sich Diphenyl-αβ-diacipiperazin (37, 38).

Diphenylmononitrosoacipiperazin, $C_{16}H_{15}N_3O_2$, $C_6H_5 \cdot N \lt \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ C \cdot CO \end{matrix} \gt N \cdot C_6H_5$,
$\qquad \| $
$\quad NOH$

durch Einwirkung von Natriumnitrit auf das in Eisessig gelöste Piperazinderivat erhalten, ist ein gelbes, amorphes, bei 220—235° schmelzendes Pulver, welches in Eisessig, Chloroform, Anilin, Nitrobenzol leicht, in Benzol, Xylol, Aceton schwer, in Ligroïn, Aether, Alkohol nicht löslich ist. Gleichzeitig entsteht noch ein gelber, amorpher Körper, welcher sich schon oberhalb 110° zersetzt (38).

Di-p-tolylmonoacipiperazin, $C_{18}H_{20}N_2O$,

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \lt \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} \gt N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3,$$

aus Aethylenditolyldiamin und Chloressigsäure wie das Diphenylmonoacipiperazin erhalten, wird von den meisten indifferenten Lösungsmitteln gut aufgenommen; Krystalle vom Schmp. 168·5° (aus Alkohol). Beim Kochen mit überschüssigem alkoholischem Kalihydrat entsteht Toluidoäthylentolylglycin

$$CH_3 \cdot C_6H_4N \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 CH_3, \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix}$$

bei der Einwirkung von salpetriger Säure oder bei der Oxydation mittelst Chromsäure in eisessigsaurer Lösung Di-p-tolyl-αβ-diacipiperazin (37, 39).

Di-p-äthoxydiphenylmonoacipiperazin, $C_{20}H_{24}N_2O_3$,

$$C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N \lt \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} \gt N \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5,$$

durch halbstündiges Erhitzen von Aethylendiäthoxydiphenyldiamin (3 Grm.) und Chloressigsäure (1 Grm.) in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (1 Grm.) auf 140—150° erhalten, bildet fast farblose, bei 162° schmelzende Krystalle (aus Aether-Alkohol), welche in Aether schwer, in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich sind (38).

B. Diacipiperazine.

1. αβ-Derivate.

Diphenyl-αβ-diacipiperazin, $C_{16}H_{14}N_2O_2$, $C_6H_5 \cdot N \lt \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CO \cdot CO \end{matrix} \gt N \cdot C_6H_5$, entsteht bei der Oxydation von Diphenylmonoacipiperazin in eisessigsaurer Lösung mittelst Chromsäure (38) oder besser beim Erhitzen von Aethylendiphenyldiamin mit wasserfreier Oxalsäure unter stetigem Umrühren auf 200°. Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, filtrirt, getrocknet, zerrieben und nun noch mit Chloroform ausgekocht. Ausbeute 25 § (30, 38).

Das Diphenyl-αβ-diacipiperazin krystallisirt in farblosen, stark glänzenden Blättchen (aus Alkohol und etwas Eisessig) vom Schmp. 258°, welche in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff sehr schwer, in Eisessig und Chloroform etwas leichter löslich sind. Bei der Oxydation des in Essigsäureanhydrid gelösten Diphenyl-αβ-diacipiperazins mittelst Chromsäure entsteht Diphenyltetracipiperazin, bei der Einwirkung von gasförmiger, salpetriger Säure auf das in concentrirter

Schwefelsäure gelöste Piperazin bildet sich ein gelber, krystallinischer, bei 290° schmelzender Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{10}N_6O_9$; derselbe ist in Eisessig schwer, in Aether, Alkohol und Benzol nicht löslich. Das Diphenyl-αβ-diacipiperazin zerfällt beim Kochen mit 10proc. wässriger Kalilauge in Aethylendiphenyldiamin und Oxalsäure.

Di-o-tolyl-αβ-diacipiperazin, $C_{18}H_{18}N_2O_2$,

$$CH_3\cdot C_6H_4N\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2 \diagdown\\ \diagdown CO\cdot CO \diagup\end{matrix}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3,$$

durch 2stündiges Erhitzen von Aethylen-o-ditolyldiamin mit wasserfreier Oxalsäure auf 170° erhalten, ist eine bei 183·5–184° schmelzende Verbindung, welche sich in Eisessig und Chloroform am leichtesten löst (30, 40). Bei mehrstündigem Kochen mit 10proc. alkoholischem Kali tritt unter Wasseraufnahme Ringspaltung ein und es entsteht eine krystallinische, bei 100° unter Zersetzung schmelzende Säure, $CH_3\cdot C_6H_4N\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ \diagdown CO\cdot COOH\end{matrix}$, welche sich schon im Exsiccator unter Wasserabspaltung in das ursprüngliche Piperazin zurückverwandelt.

Di-p-tolyl-αβ-diacipiperazin, $C_{18}H_{18}N_2O_2$,

$$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2 \diagdown\\ \diagdown CO\cdot CO \diagup\end{matrix}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3,$$

entsteht beim Erhitzen von Aethylen-p-ditolyldiamin mit wasserfreier Oxalsäure auf 230° (30, 39), sowie bei der Einwirkung von salpetriger Säure bezw. von Chromsäure in eisessigsaurer Lösung auf Di-p-tolylmonoacipiperazin (39).

Das Di-p-tolyl-αβ diacipiperazin bildet stark glänzende, farblose, bei 263° schmelzende Blättchen (aus 60proc. Alkohol), welche in Anilin, Eisessig, Aceton, Chloroform, Alkohol, in concentrirter Salz- und Salpetersäure leicht, in Schwefelkohlenstoff, Xylol, Aether, Benzol, in verdünnter Schwefelsäure, in heissem Wasser schwer, in kaltem Wasser, verdünnter Salpetersäure und Ligroïn gar nicht löslich sind. Das Di-p-tolyl-αβ-diacipiperazin, welches sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Aethylenditolyldiamin und Oxalsäure bezw. in eine Säure $CH_3\cdot C_6H_4N\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ \diagdown CO\cdot COOH\end{matrix}$ spaltet, wird durch Oxydation in einer Essigsäureanhydridlösung in Diphenyltetracipiperazin übergeführt.

2. αγ-Derivate.

αγ-Diacipiperazin, Glycinanhydrid, $C_4H_6N_2O_2$, $HN\begin{matrix}\diagup CO\cdot CH_2 \diagdown\\ \diagdown CH_2\cdot CO \diagup\end{matrix}NH$ (41, 42), bildet sich beim Erhitzen von Glycin im trocknen Salzsäurestrom, sowie bei mehrtägigem Stehen einer wässrigen Lösung des Glycinesters (41, 42).

Darstellung. Man setzt die berechnete Menge Silberoxyd zu einer mässig concentrirten, wässrigen Lösung von salzsaurem Glycinmethyl- oder äthylester, schüttelt bis die Abscheidung von Chlorsilber beendigt ist und lässt darauf 24 Stunden stehen. Dann filtrirt man und zieht aus dem Chlorsilber das Anhydrid durch heisses Wasser aus (ohne viel zu kochen), weil die Substanz durch anhaltendes Kochen mit Wasser allmählich wieder in Glycocoll übergeführt wird (41).

Das αγ-Diacipiperazin bildet Täfelchen, welche im Capillarröhrchen nach vorhergehender Schwärzung bei 275°, bei raschem Erhitzen im Reagenzrohr dagegen zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und alsdann unzersetzt in schönen, langen Nadeln sublimiren; es ist nur in heissem Wasser, aus dem es sich ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt, und in verdünntem Weingeist leicht löslich.

Das $\alpha\gamma$-Diacipiperazin verbindet sich mit Säuren und mit Schwermetallen, obgleich es nicht auf Lackmus reagirt.

Das Silbersalz, $C_4H_4O_2N_2Ag_2$, scheidet sich aus der wässrigen, mit Silbernitrat versetzten Lösung auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak als ein lichtbeständiges, aus winzigen Nädelchen bestehendes Pulver ab, welches in heissem Wasser kaum löslich ist und durch anhaltendes Kochen mit Wasser zersetzt wird; es verpufft beim Erhitzen wie Schiesspulver. In Ammoniak und Salpetersäure ist es leicht löslich.

Das Kupfersalz ist ein hellblauer, schwer löslicher Niederschlag.

Das Chlorhydrat wird in langen, zarten Nadeln vom Schmp. 129—130° erhalten, wenn man das reine Anhydrid mit concentrirter Salzsäure kocht und aus heissem Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, umkrystallisirt.

Das Platinsalz, $(C_4H_6O_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$, bildet haselnussgrosse, orangegelbe, durchsichtige Krystalle, welche in Wasser ziemlich, in Alkohol weniger leicht löslich sind; das Krystallwasser entweicht erst bei 130° vollständig.

Dimethyl-$\alpha\gamma$-diacipiperazin, Sarkosinanhydrid, $C_6H_{10}N_2O_2$,

$$CH_3 \cdot N \begin{matrix} \diagup CO \cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \cdot CO \diagup \end{matrix} N \cdot CH_3,$$

entsteht aus dem Sarkosin unter Abspaltung von Wasser beim Erhitzen auf 210 bis 220°. Nachdem die Gasentwicklung vorbei ist (ein Theil des Sarkosins zerfällt in Dimethylamin und Kohlensäure), lässt sich das noch in der Retorte befindliche Oel ohne wesentliche Zersetzung abdestilliren; dasselbe erstarrt alsbald zu einer weissen, blättrigen Krystallmasse (43).

Das Dimethyl-$\alpha\gamma$-diacipiperazin krystallisirt in farblosen, neutral reagirenden Prismen (aus Alkohol), welche in Wasser und in heissem Alkohol leicht löslich sind und einen bitteren Geschmack besitzen; es schmilzt bei 149—150° und siedet unter geringer Zersetzung bei ungefähr 350°. Das Dimethyl-$\alpha\gamma$-diacipiperazin ist eine schwache Base, welche mit Säuren nur lockere Verbindungen eingeht. Beim Kochen mit Salzsäure bildet sich Sarkosin zurück; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Dimethyloxamid und Oxalsäure.

Das Platinsalz, $(C_6H_{10}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, bildet leicht lösliche, grosse, sechsseitige Tafeln, welche aus Alkohol umkrystallisirt, sich in Würfeln und rechtwinkligen Prismen von der Formel $(C_6H_{10}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ abscheiden.

Das Goldsalz, $(C_6H_{10}N_2O_2)_2HCl \cdot AuCl_3 + 2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in gut ausgebildeten, violett spiegelnden Prismen.

Das Quecksilbersalz bildet farblose, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Krystalle.

Ein unbeständiges Bromadditionsprodukt scheidet sich aus einer wässrigen, mit Bromwasser versetzten Dimethyl-$\alpha\gamma$-diacipiperazinlösung in rothgefärbten, durchsichtigen Prismen ab.

Diphenyl-$\alpha\gamma$-diacipiperazin, $C_{16}H_{14}N_2O_2$, $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \diagup CO \cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \cdot CO \diagup \end{matrix} N \cdot C_6H_5$, ist mit MEYER's Phenylglycinanhydrid identisch. Dasselbe wird durch Erhitzen von Phenylglycin (Anilidoessigsäure) oder direkt aus dessen Componenten, Anilin und Chloressigsäure, auf 140—150° erhalten (44, 45, 46, 47). Dieselbe Verbindung entsteht beim Kochen von Chlor- bezw. Bromacetanilid mit alkoholischer Kalilauge, sowie beim Erhitzen von Chloracetylphenylglycin mit Anilin auf 140 bis 150°. (48).

Das Diphenyl-$\alpha\gamma$-diacipiperazin krystallisirt in kleinen, feinen Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 263°, welche in heissem Alkohol schwer, in Wasser gar nicht löslich sind. Beim Kochen mit alkoholischem Kali oder mit Salzsäure entsteht Phenylglycin bezw. Phenylglycinylphenylglycin (45, 48, 49); beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid bildet sich Diphenyl-$\alpha\gamma$-diaci-$\beta\delta$-dichlordehydropiperazin,

bei der Oxydation mittelst Chromsäure in eisessigsaurer Lösung entsteht Diphenyl-αβγδ-tetracipiperazin (50).

Dinitrodiphenyl-αγ-diacipiperazin, $C_4H_4O_2N_2[C_6H_4(NO_2)]_2$, durch Nitriren des entsprechenden Piperazinderivats erhalten, ist eine äusserst schwer lösliche, erst bei sehr hoher Temperatur schmelzende Verbindung. Bei der Reduction mittelst Zinn und Salzsäure entsteht die in kleinen, rhombischen Tafeln krystallisirende Amidoverbindung (48).

Diphenyl-βδ-dichlordehydro-αγ-diacipiperazin, $C_{16}H_{10}Cl_2O_2N_2$,

$$C_6H_5\cdot N\begin{matrix}\diagup CO\cdot CCl \diagdown \\ \diagdown CCl\cdot CO \diagup\end{matrix}N\cdot C_6H_5,$$

(Darstellung vergl. Di-o-tolyl-βδ-dichlordehydro-αγ-diacipiperazin), krystallisirt in weissen Nadeln oder Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 247°, welche 1 Mol. Krystallalkohol enthalten und in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich sind. Es wird von Säuren nicht angegriffen, von Alkalien aber in der Wärme leicht zersetzt, wobei sich ein starker Geruch nach Phenylcarbylamin bemerklich macht. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor entsteht eine chlorfreie, krystallisirende Verbindung, welche wahrscheinlich als Diphenyl-βδ-dehydro-αγ-diacipiperazin anzusprechen ist (50).

Dibenzoyl-αγ-diaci-βδ-dehydropiperazin, Hippuroflavin, $C_{18}H_{10}N_2O_4$,

$$\begin{matrix} & N\cdot CO\cdot C_6H_5 & \\ C & & CO \\ CO & & C \\ & N\cdot CO\cdot C_6H_5 & \end{matrix},$$

entsteht durch 8stündiges Erhitzen von Hippursäureäthylester (1 Mol.) mit Phosphorpentachlorid (2 Mol.) auf 140°; kleine, glänzende, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Krystalle (14).

Di-p-äthoxyphenyl-αγ-diacipiperazin, $C_{20}H_{22}N_2O_4$,

$$C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N\begin{matrix}\diagup CO\cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CO \diagup\end{matrix}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5,$$

durch Erhitzen des p-Aethoxyphenylglycins erhalten, krystallisirt aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol in weichen, seideglänzenden, bei 265° schmelzenden Nadeln, welche in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind (51).

Phenyl-o-tolyl-αγ-piperazin, $C_{17}H_{16}N_2O_2$,

$$C_6H_5\cdot N\begin{matrix}\diagup CO\cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CO \diagup\end{matrix}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3,$$

durch Erhitzen von Chloracet-o-tolylglycin (1 Mol.) mit Anilin (etwas mehr als 2 Mol.) auf 160° (55) oder durch Einwirkung von Chloracetylphenylglycin auf o-Toluidin in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat (57) erhalten, krystallisirt in feinen, weissen Nadeln (aus Alkohol), welche bei 165—166° schmelzen und in heissem Benzol bezw. Alkohol leicht bis sehr leicht, in Aether nicht löslich sind. Von rauchender Salzsäure wird es ohne Schwierigkeit aufgenommen und auf Zusatz von Wasser unverändert wieder abgeschieden.

Phenyl-o-tolyl-βδ-dichlordehydro-αγ-diacipiperazin, $C_{17}H_{12}Cl_2N_2O_2$,

$$C_6H_5\cdot N\begin{matrix}\diagup CO\cdot CCl \diagdown \\ \diagdown CCl\cdot CO \diagup\end{matrix}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3,$$

wie die entsprechende o-Ditolylverbindung gewonnen, bildet feine, weisse, concentrisch gruppirte Nädelchen (aus Alkohol), welche bei 174—175° schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht, in Ligroïn schwer löslich sind (50).

Phenyl-p-tolyl-αγ-diacipiperazin, $C_{17}H_{16}N_2O_2$, durch Erhitzen von Bromacetylphenylglycin (5 Grm.), p-Toluidin (2 Grm.) und entwässertem Natrium-

acetat (2 Grm.) auf 140—150° erhalten, krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen, feinen Nädelchen, welche bei 220—221° schmelzen und in Alkalien nicht löslich sind (52).

Di-o-tolyl-αγ-diacipiperazin, $C_{18}H_{18}N_2O_2$,

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \begin{matrix} < CO \cdot CH_2 > \\ < CH_2 \cdot CO > \end{matrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3,$$

wird durch Erhitzen von o-Tolylglycin für sich (51) bezw. von Chlor- oder Bromacetyl-o-tolylglycin mit o-Toluidin auf 160°, durch Kochen von Chlor oder Bromacet-o-toluid mit alkoholischer Kalilauge, durch kurzes Kochen von Tolylglycinyl-o-tolylglycin in verdünnter salzsaurer Lösung (53, 54), sowie durch Einwirkung von Monochloressigsäure bezw. deren Aethylester auf o-Toluidin (56) erhalten.

Das Di-o-tolyl-αγ-diacipiperazin krystallisirt aus Alkohol in schönen, vierseitigen, langgestreckten, bei 160° schmelzenden Tafeln, welche sowohl in Basen als in verdünnten Säuren nicht löslich sind; es wird von rauchender Salzsäure aufgenommen und daraus beim Verdünnen mit Wasser wieder abgeschieden (55). Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird o-Tolyl-glycinyl-o-tolylglycin, bei der Oxydation mittelst Chromsäure in eisessigsaurer Lösung Di-o-tolylparabansäure, beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid Di-o-tolyl-βδ-dichlordehydro-αγ-diacipiperazin gebildet (ABENIUS und WIDMANN).

Das Platinsalz, $(C_{18}H_{18}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, bildet gelbe, bei 176° schmelzende Prismen, welche ihr Krystallwasser noch nicht bei 110° entlassen.

Di-o-nitroditolyl-αγ-diacipiperazin, $C_4H_4O_2N_2[C_7H_6(NO_2)]_2$, entsteht durch Einwirkung von gasförmiger, salpetriger Säure auf das in concentrirter Schwefelsäure gelöste Piperazin bei −3° bis +2°. Dasselbe ist ein bei 253—254° schmelzendes Pulver, welches in Wasser, Ligroïn und Aether gar nicht, in Alkohol, Benzol und Xylol wenig, in Chloroform schwer, in Aceton und Eisessig reichlich löslich ist. Je nach den Versuchsbedingungen entstehen noch andere, nicht näher untersuchte Verbindungen (47).

Di-o-dibromtolyl-αγ-diacipiperazin, $C_4H_4O_2N_2(C_7H_5Br_2)_2$, durch einstündiges Kochen von Bromacetdibrom-o-toluid (1 Mol.) mit alkoholischem Kali (1 Mol. KOH) am Rückflusskühler erhalten, krystallisirt aus Eisessig in farblosen, wohl ausgebildeten, sechsseitigen Blättern, welche bei langsamer Krystallisation länglich werden und in monokline Prismen übergehen; Schmp. 277° (53, 54).

Di-o-tolyl-βδ-dichlordehydro-αγ-diacipiperazin, $C_{18}H_{14}Cl_2N_2O_2$,

$$C_7H_7 \cdot N \begin{matrix} < CO \cdot CCl > \\ < CCl \cdot CO > \end{matrix} N \cdot C_7H_7,$$

entsteht durch kurzes Erhitzen (2—3 Minuten) des entsprechenden Diacipiperazins mit Phosphorpentachlorid (7 fache Menge) und Phosphoroxychlorid (einige Tropfen) auf 140° (53, 54); feine rein weisse, weiche, bei 201° schmelzende Nadeln (aus Alkohol).

Dieses gechlorte Diacipiperazin ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und wird bei längerem Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Durch heisse Natronlauge tritt Zersetzung ein, die sich durch starken Phenylcarbylamin-Geruch bemerkbar macht.

o-Tolyl-p-tolyl-αγ-diacipiperazin, $C_{18}H_{18}N_2O_2$,

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \begin{matrix} < CO \cdot CH_2 > \\ < CH_2 \cdot CO > \end{matrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3,$$

durch Erhitzen von Chloracet-o-tolylglycin mit etwas mehr als der berechneten Menge p-Toluidin auf 140° erhalten, bildet lange, weisse, verfilzte Nadeln (aus Alkohol), welche bei 179—180° schmelzen und in Benzol ziemlich leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Aether nicht löslich sind (55). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid entsteht

o-Tolyl-p-tolyl-βδ-dichlordehydro-αγ-diacipiperazin, $C_4Cl_2O_2N_2(C_7H_7)_2$,

$$C_7H_7\cdot N\begin{matrix}\diagup CO\cdot CCl \diagdown \\ \diagdown CCl\cdot CO \diagup\end{matrix}N\cdot C_7H_7$$

Darstellung vergl. Di-o-tolyl-βδ-dichlordehydro-αγ-diacipiperazin (50).

Dasselbe bildet rein weisse, dünne, bei 146° schmelzende Nadeln (aus Alkohol), welche 1 Mol. Krystallalkohol enthalten und in heissem Alkohol sehr leicht löslich sind.

Di-p-tolyl-αγ-diacipiperazin, $C_{18}H_{18}N_2O_2$,

$$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\begin{matrix}\diagup CO\cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CO \diagup\end{matrix}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3,$$

entsteht durch Kochen von Chlor- oder Bromacet-p-toluid mit alkoholischer Kalilauge (48, 55), beim Erhitzen von p-Tolylglycin für sich auf 200°, bei der Einwirkung von Oxalsäure (30) bezw. von Monochloressigsäure auf p-Tolylglycintoluid, sowie beim Erhitzen von monochloressigsaurem p-Toluidin (56).

Das Di-p-tolyl-αγ-diacipiperazin krystallisirt aus Alkohol in schönen, langen, weissen Nadeln, die bei 252—253° schmelzen und sich gegen verdünnte Säuren und Alkalien ganz indifferent verhalten; es ist in Eisessig leicht, in kochendem Alkohol und Benzol ziemlich schwer, in Wasser und Ligroïn nicht löslich. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht eine nicht näher untersuchte Amidosäure.

Di-p-xylyl-αγ-diacipiperazin, $C_{20}H_{22}N_2O_2$,

$$\begin{matrix}CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup\end{matrix}C_6H_3\cdot N\begin{matrix}\diagup CO\cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CO \diagup\end{matrix}N\cdot C_6H_5\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3\end{matrix},$$

durch Kochen von Bromacet-p-xylid mit alkoholischer Kalilauge erhalten, bildet schöne, platte, bei 203° schmelzende Nadeln (aus Alkohol), welche in kochendem Alkohol, Benzol und Eisessig leicht, in Wasser und Aether nicht löslich sind. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht ein in Säuren wie in Alkalien löslicher Körper, welcher sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in das Piperazinderivat zurückverwandelt (48, 55).

Di-α-naphtyl-αγ-diacipiperazin, $C_{24}H_{18}N_2O_2$,

$$C_{10}H_7\cdot N\begin{matrix}\diagup CO\cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CO \diagup\end{matrix}N\cdot C_{10}H_7,$$

entsteht durch Kochen von Chloracetnaphtalid mit alkoholischer Kalilauge (55), sowie bei 2—3stündigem Erhitzen molecularer Mengen von α-Naphtylglycin und Essigsäureanhydrid (58).

Das Di-α-naphtyl-αγ-diacipiperazin krystallisirt in dünnen, glänzenden Schuppen (aus Alkohol) oder in platten Nadeln (aus Eisessig) vom Schmp. 274—275°, welche in heissem Eisessig leicht, in Benzol schwer, in Alkohol sehr schwer, in Aether nicht löslich sind. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht die entsprechende Spaltungssäure.

Di-β-naphtyl-αγ-diacipiperazin, $C_{24}H_{18}N_2O_2$, durch Erhitzen von β-Naphtylglycin im Wasserstoffstrom auf 175°, zuletzt auf 220°, oder durch Einwirkung von Chloressigsäureäthylester auf β-Naphtylglycinnaphtalid in amylalkoholischer Lösung in Gegenwart der berechneten Menge Natrium erhalten, bildet farblose, stark glänzende Blättchen, welche sich erst oberhalb 360° zersetzen und von den üblichen Lösungsmitteln (es löst sich nur in Anilin) nicht aufgenommen werden. Beim anhaltenden Kochen entsteht die entsprechende Spaltungssäure (58).

Diphenyl-βδ-dimethyl-αγ-diacipiperazine, Diphenyl-αγ-dimethyl-βδ-diacipiperazine (59, 60), $C_{18}H_{18}N_2O_2$,

$$C_6H_5\cdot N\begin{matrix}\diagup CO\cdot \overset{CH_3}{\overset{|}{C}H} \diagdown \\ \diagdown \underset{CH_3}{\underset{|}{C}H}\cdot CO \diagup\end{matrix}N\cdot C_6H_5.$$

Beim Erhitzen von α-Anilidopropionsäure mit Essigsäureanhydrid entstehen 3 isomere Verbindungen, welche als A, B und C unterschieden werden sollen.

A bildet farblose Nadeln vom Schmp. 144—146°, welche gegen sämmtliche Lösungsmittel eine leichtere Löslichkeit zeigen als C. Beim Kochen mit Kali entsteht eine Anilidopropionylanilidopropionsäure, welche mit einer der beiden Spaltungssäuren von C idendisch ist. Beim Erhitzen wird diese Säure in das ursprüngliche Piperazin zurückverwandelt.

B bildet lebhaft glänzende, gut ausgebildete, prismatische Krystalle vom Schmp. 172—173°; durch Kochen mit Alkali entsteht eine Säure, welche sich beim Erhitzen in das ursprüngliche Piperazin zurückverwandelt.

C bildet lange, feine Nadeln vom Schmp. 183·5°. Beim Kochen mit Kali entstehen 2 Säuren, von denen beim Erhitzen die eine in das Piperazin A, die andere in das Piperazin B übergeht.

Diphenyl-βδ-diäthyl-αγ-diacipiperazine, Diphenyl-αγ-diäthyl-βδ-diacipiperazine, $C_{20}H_{22}N_2O_2$,

$$C_6H_5\cdot N\begin{matrix} \diagup CO\cdot \overset{C_2H_5}{\overset{|}{CH}} \diagdown \\ \diagdown \underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}\cdot CO \diagup \end{matrix}N\cdot C_6H_5.$$

Beim Erhitzen von Anilidonormalbuttersäure mit Essigsäureanhydrid entstehen drei isomere Verbindungen, welche als A, B und C unterschieden werden sollen (59, 60).

A bildet farblose, seideglänzende, bei 163° schmelzende Nädelchen, welche von den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht, von heissem Wasser und Aether schwer aufgenommen werden.

B bildet feine, bei 260° schmelzende Nadeln (aus Chloroform), welche in kaltem Eisessig, in heissem Aceton und Chloroform leicht, in Alkohol, Aether und Benzol schwer, in Wasser nicht löslich sind. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht eine Säure $C_{20}H_{24}N_2O_3$, welche beim Erhitzen sich zum Theil in das ursprüngliche Piperazin zurückverwandelt, theils in das Piperazin C übergeht.

C bildet lange, farblose, bei 145° schmelzende Nadeln, welche von heissem Wasser sehr schwer, von hochsiedendem, heissem Ligroïn und Aether leichter, von den übrigen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht das Piperazin B.

Dipropylcarboxyphenyl-αγ-diacipiperazin, $C_{24}H_{26}N_2O_6$,

$$\begin{matrix} C_3H_7 \\ COOH \end{matrix}\!\!>\!C_6H_3\cdot N\begin{matrix} \diagup CO\cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CO \diagup \end{matrix}N\cdot C_6H_3\!<\!\!\begin{matrix} C_3H_7 \\ COOH \end{matrix},$$

durch Kochen von m-Chloracetamidocuminsäuremethylester mit alkoholischem Kali erhalten, ist ein unlösliches Pulver, welches sich in Wasser, Alkohol und kochendem Eisessig nicht löst und erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung schmilzt; es wird von Alkalien mit Leichtigkeit aufgenommen und daraus durch Säuren wieder abgeschieden (48, 55).

Das Aethylester, $C_{28}H_{34}N_2O_6$, aus dem entsprechenden Piperazinderivate durch Esterificirung erhalten, krystallisirt aus heissem Alkohol, in dem sich der Ester leicht löst, in schönen, platt gedrückten, glänzenden Nadeln mit schief abgeschnittenen Enden; Schmp. 192—193°.

3. αδ-Derivate.

Phenyl-αδ-diacipiperazin, $C_{10}H_{10}N_2O_2$, $C_6H_5N\begin{matrix} \diagup CH_2\cdot CO \diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CO \diagup \end{matrix}NH$, durch Erhitzen von Anilin und Chloracetamid auf 120—130° erhalten, krystallisirt aus 50 proc. Alkohoi in farblosen Prismen vom Schmp. 158° (30).

Diphenyl-αδ-diacipiperazin, $C_{16}H_{14}N_2O_2$, $C_6H_5\cdot N\begin{smallmatrix} CH_2\cdot CO \\ CH_2\cdot CO \end{smallmatrix}N\cdot C_6H_5$, durch Erhitzen von Phenylimidodiessigsäuremonoanilid mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhalten, krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Nädelchen vom Schmp. 152—153° (47, 49). Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht eine in goldgelben Blättchen krystallisirende Verbindung, welcher wahrscheinlich die Formel $C_{16}H_{12}N_2O_2$ zukommt. Zersetzungsschmp. 93—98°.

Di-p-äthoxyphenyl-αδ-diacipiperazin,

$$C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N\begin{smallmatrix} CH_2\cdot CO \\ CH_2\cdot CO \end{smallmatrix}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5,$$

bildet farblose, glänzende Tafeln (aus Benzol) vom Schmp. 177—178° (47).

Tetradiacipiperazine.

Diphenyltetracipiperazin, Dioxanilid, $C_{16}H_{10}N_2O_4$,

$$C_6H_5\cdot N\begin{smallmatrix} CO\cdot CO \\ CO\cdot CO \end{smallmatrix}N\cdot C_6H_5,$$

durch Oxydation von Diphenyl-αβ- bezw. αγ-diacipiperazin mittelst Chromsäure in essigsaurer Lösung erhalten, bildet kleine, glänzende, dünne, sechsseitige Schuppen, welche von allen Lösungsmitteln, sogar von kochendem Eisessig sehr schwer aufgenommen werden. Beim Kochen mit Alkalien entsteht Anilin und Oxalsäure, bei kurzem Erhitzen mit Anilin bildet sich Oxanilid. Das Diphenyltetracipiperazin wird durch längeres Kochen mit überschüssiger Chromsäure in Diphenylparabansäure übergeführt (38, 50).

Di-p-tolyltetracipiperazin, $C_{18}H_{14}N_2O_4$,

$$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\begin{smallmatrix} CO\cdot CO \\ CO\cdot CO \end{smallmatrix}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3,$$

aus dem entsprechenden αγ-Diacipiperazin durch Oxydation mittelst Chromsäure in eisessigsaurer Lösung erhalten, bildet kleine, glänzende, sechsseitige Blättchen, welche erst über 300° schmelzen und in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind (50).

Pyrazincarbonsäuren.

αγ-Dimethyl-βγ-pyrazincarbonsäure, Ketindicarbonsäure, $C_8H_8N_2O_4$

```
                 N
    COOHC/    \CCH3
+2H2O,   |      |      , aus dem Kaliumsalz durch Salzsäure abge-
     CH3C\    //CCOOH
                 N
```

schieden, bildet farblose, stark glänzende, cubische Krystalle (aus Wasser), welche in Alkohol und Aceton leicht, in Wasser, Toluol und Chloroform schwerer, in Aether, Benzol und Ligroïn fast gar nicht löslich sind. Die Säure, welche wasserfrei bei 195° (Oeconomides), bei 200—201° (Wleugel) unter Zersetzung (Dimethylpyrazin und Kohlensäure?) schmilzt, reagirt stark sauer und zersetzt Carbonate (4a, 9).

Das Kaliumsalz, durch Verseifen des Aethylesters mit Kali erhalten, sowie das Ammoniumsalz bilden feine, verfilzte Nadeln. Die wässrige Lösung des zuletzt genannten Salzes giebt mit Kobaltnitrat einen hellrothen, krystallinischen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine amorphe, gelbe, mit Kupfersulfat eine grünliche Fällung. Das Bleisalz krystallisirt in halbkugeligen Warzen.

Das Baryumsalz, $C_4(CH_3)_2N_2(COO)_2Ba + 3H_2O$, bildet harte, glasglänzende Krystalle.

Das Silbersalz, $C_4(CH_3)_2N_2(COOAg)_2$, ist ein gelblich-weisser, im Licht sich nicht verändernder Niederschlag.

Der Aethylester, $C_4(CH_3)_2N_2(COOC_2H_5)_2$, entsteht durch Reduction des Nitroacetessigesters mittelst Zinn und Salzsäure, sowie in geringer Menge bei der Condensation des Imidoisonitrosobuttersäureesters mittelst Chlorzink.

Der Ester bildet lange, farblose Nadeln, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind; er schmilzt bei 85·5° und siedet unter geringer Zersetzung bei 315—317°. Der Ester wird von concentrirter Salzsäure aufgenommen und daraus durch Wasser unverändert wieder ab geschieden. Beim Ueberleiten von trockner Salzsäure entsteht eine lockere Verbindung, $C_{12}H_{16}N_2O_4 \cdot 2HCl$, von körnigem Aussehen.

Pyrazintetracarbonsäure, $C_4N_2(COOH)_4$, $\begin{array}{c} N \\ COOHC \diagup \quad \diagdown CCOOH \\ | \qquad\quad | \\ COOHC \diagdown \quad \diagup CCOOH \\ N \end{array}$,

entsteht bei der Oxydation des Tetramethylpyrazins mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (7).

Das saure Silbersalz, $C_4N_2\langle^{COOH}_{(COOAg)_3}$, ist in heissem Wasser sehr schwer löslich.

Phenylpyrazincarbonsäure entsteht durch Oxydation von αβ-Diphenylpyrazin, Schmp. 202° (1).

Diphenyl-αγ-diacipiperazin-βδ-homocarbonsäure, $C_{20}H_{18}N_2O_6$,

$$C_6H_5 \cdot N \langle \begin{array}{l} CO - \overset{\displaystyle CH_2 \cdot COOH}{\overset{|}{CH}} \\ \underset{\displaystyle CH_2 \cdot COOH}{\underset{|}{CH}} - CO \end{array} \rangle N \cdot C_6H_5,$$

wird durch Verseifen des entsprechenden Dianilids mittelst alkoholischen Kalis erhalten. Dieselbe ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Aceton leicht, in Benzol, Chloroform, Ligroïn und Säuren schwer löslich; Schmp. 226—228° (61).

Das Dianilid, $C_{32}H_{28}N_4O_4$, durch Erhitzen von Aepfelsäuredianilid (1 Mol.) mit Essigsäureanhydrid (2 Mol.) auf 145—150° am Rückflusskühler erhalten, ist ein farbloses, krystallinisches Pulver, welches sich am leichtesten in Eisessig und in concentrirter Schwefelsäure löst und bei 300° unter Zersetzung schmilzt.

DÜRKOPF.

Pyrrol *). Seit dem Erscheinen des Artikels über die Furfurangruppe (Bd. IV, pag. 234), hat die Pyrrolchemie bedeutende Fortschritte gemacht, welche den folgenden Nachtrag nothwendig erscheinen lassen.

Eine direkte Synthese des Pyrrols, welche gestatten würde, dasselbe in grösserer Menge darzustellen, ist bis jetzt nicht bekannt geworden, dagegen lassen sich viele Pyrrolderivate durch vollständige Synthese erhalten. Fast alle hierher gehörigen Processe beruhen auf der leicht stattfindenden Umsetzung polysub-

---

*) 1) CIAMICIAN, Il pirrolo ed i suoi derivati. Roma 1888. 2) CIAMICIAN und SILBER, Ber. 19, pag. 3027. 3) CIAMICIAN und SILBER, Ber. 20, pag. 191. 4) CIAMICIAN und ANDERLINI, Ber. 21, pag. 2855; 22, pag. 656. 5) CIAMICIAN und ZANETTI, Ber. 22, pag. 1968. 6) DENNSTEDT und ZIMMERMANN, Ber. 20, pag. 856; Ber. 21, pag. 1480. 7) DENNSTEDT, Ber. 21, pag. 3429. 8) CIAMICIAN und MAGNAGHI, Ber. 19, pag. 106. 9) CIAMICIAN und SILBER, Ber. 19, pag. 1708. 10) v. BAEYER, Ber. 19, pag. 2184. 11) DENNSTEDT und ZIMMERMANN, Ber. 20, pag. 2449. 12) E. HEPP, Ber. 20, pag. 123, Patente. 13) CIAMICIAN und SILBER, Ber. 19, pag. 1078. 14) CIAMICIAN und SILBER, Ber. 20, pag. 2594. 15) DENNSTEDT u. ZIMMERMANN, Ber. 20, pag. 1760. 16) ANDERLINI, Ber. 21, pag. 2869. 17) DENNSTEDT und ZIMMERMANN, Ber. 21, pag. 1554. 18) O. FISCHER und HEPP, Ber. 19, pag. 2251. 19) DENNSTEDT und ZIMMERMANN, Ber. 19, pag. 2204. 20) CIAMICIAN u. ZANETTI, Ber. 22, pag. 659. 21) ZANETTI,

stituirter γ-Diketone mit Ammoniak oder mit primären Aminbasen. Die Reaction lässt sich im Allgemeinen durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$\begin{array}{l} R_{II}\cdot CH - \overset{\diagup R_I}{CO} \\ \quad\; | \\ R_{III}\cdot CH - \underset{\diagdown R_{IV}}{CO} \end{array} + NH_2R_V = \begin{array}{l} R_{II}\cdot C = \overset{\diagup R_I}{C} \\ \quad\;\; | \qquad\quad \rangle NR_V \\ R_{III}\cdot C = \underset{\diagdown R_{IV}}{C} \end{array} + 2H_2O,$$

und es wird in den einzelnen Fällen auf dieselbe verwiesen werden.

In seinem chemischen Verhalten zeichnet sich das Pyrrol durch die leichte Ersetzbarkeit seiner Methinwasserstoffe aus, und es lassen sich daraus sehr viele seiner Umwandlungen erklären (1). Wie das Thiophen dem Benzol ausserordentlich ähnelt, nähert sich das Pyrrol durch die eben erwähnte Eigenschaft den aromatischen Phenolen, mit welchen es in der That sehr viele Reactionen gemein hat; da es kaum basische Eigenschaften besitzt, könnte man sagen, dass das Pyrrol in seinem chemischen Verhalten zwischen Phenol und Anilin die Mitte hält. Die Methinwasserstoffe des Pyrrols können oft leichter als der Iminwasserstoff durch Alkoholradikale und durch negative organische Reste ersetzt werden, und es genügt in den meisten Fällen, um die entsprechenden Derivate zu erhalten, die Halogenverbindungen der Radikale auf das Pyrrol reagiren zu lassen, wobei allerdings für eine rasche Entfernung der auftretenden Halogenwasserstoffsäuren gesorgt werden muss, da diese sonst auf das Pyrrol verharzend einwirken.

Das Pyrrol selbst, sowie sehr viele seiner Derivate lassen sich durch vollständige Chlorirung oder Bromirung und nachherige Oxydation leicht in Bichlorbeziehungsweise Bibrommaleïnimid überführen, welche Verbindungen dem Chloranil und dem Bromanil vollkommen entsprechen. Aus dem Bichlormaleïnimid kann man ein Perchlorid, C_4Cl_7N, erhalten und aus diesem das Tetrachlorpyrrol zurückgewinnen; letzteres lässt sich durch Umsetzung mit Jodkalium in Tetrajodpyrrol und dieses durch Reduction schliesslich in Pyrrol verwandeln. Da das Bichlormaleïnimid aus dem Succinimid leicht erhältlich ist, so kann auf dem angegebenen Wege das Pyrrol synthetisch dargestellt werden (2).

Eine sehr wichtige Reaction ist die schon in dem früheren Artikel erwähnte Umwandlung des Pyrrols in Pyridinderivate. An dieser Stelle ist nun nachzutragen, dass die durch Einwirkung von Chloroform, Bromoform, Benzalchlorid etc. auf

Ber. 22, pag. 2515. 22) DE VARDA, Ber. 21, pag. 2871. 23) CIAMICIAN und SILBER, Ber. 20, pag. 1368. 24) DENNSTEDT und LEHNE, Ber. 22, pag. 1918. 25) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. 19, pag. 1408. 26) DENNSTEDT u. ZIMMERMANN, Ber. 19, pag. 2200. 27) PAAL, Ber. 18, pag. 2251. 28) DENNSTEDT, Ber. 22, pag. 1920. 29) DENNSTEDT, Ber. 22, pag. 1924. 30) L. Ann. 236, pag. 317. 31) MAGNANINI, Gazz. chim. 19, pag. 252. 32) MAGNANINI, Ber. 21, pag. 2864 u. 2874. 33) DENNSTEDT und ZIMMERMANN, Ber. 19, pag. 2189. 35) DENNSTEDT u. ZIMMERMANN, Ber. 20, pag. 850. 36) KNORR und FRANZEN, L. Ann. 236, pag. 303. 37) KNORR, Ber. 18, pag. 1558. 38) KNORR, L. Ann. 236, pag. 290. 39) PAAL und SCHNEIDER, Ber. 19, pag. 558. 40) HOLLEMAN, Ber. 20, pag. 3361. 41) BAUMANN, Ber. 20, pag. 1486. 42) KAPF und PAAL, Ber. 21, pag. 1491 und 3060. 43) HOLLEMAN, Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas VI, pag. 73 und Ber. 20; pag. 374 Ref. 44) GARRETT, Ber. 21, pag. 3107. 45) MAGNANINI und ANGELI, Ber. 22, pag. 853. 46) FEHRLIN, Ber. 22, pag. 554. 47) PAAL u. SCHNEIDER, Ber. 19, pag. 3156. 48) ANDERLINI, Ber. 22, pag. 2503. 49) CIAMICIAN und SILBER, Ber. 19, pag. 1956. 50) ANDERLINI, Gazz. chim. 19, pag. 354. 51) MAGNANINI, Ber. 22, pag. 2501. 52) ZANETTI, Gazz. chim. 20, pag. 64. 53) GABRIEL, Ber. 19, pag. 840. 54) KNORR, L. Ann. 236, pag. 317. 55) MAGNANINI, Ber. 22, pag. 35. 56) ANDERLINI, Ber. 22, pag. 2512. 57) HEINTZ, L. Ann. 189, pag. 231. 58) HEINTZ, L. Ann 192, pag. 329 und 339. 59) WEIL,

Pyrrol bei Gegenwart von Natriumalkoholat entstehenden Pyridinderivate alle (β-)Metaverbindungen sind, und dass somit in diesen Fällen das fünfte Kohlenstoffatom zur Pyridinringbildung in die Metastellung zum Stickstoff eintritt (3). — Diese ist aber nicht die einzige Umwandlungsart des Pyrrols in Pyridinabkömmlinge. Jodmethyl giebt mit den Pyrrolen ebenfalls derartige Körper, nur entstehen in diesem Falle Dihydropyridine, und zwar, in Folge der leichten Ersetzbarkeit der Pyrrolmethinwasserstoffe durch Methyl, hauptsächlich tetra- oder pentamethylirte Dihydropyridine. Aus nascirendem Pyrrol (aus carbopyrrolsaurem Natron) und Jodmethyl entsteht hauptsächlich ein Tetramethyldihydropyridin, mit ν-Methylpyrrol bei Gegenwart von kohlensaurem Natron ein Pentamethyldihydropyridin (4):

$$C_4H_4NCH_3 + 5CH_3J = C_4(CH_3)_4CH_2NCH_3 + 5HJ.$$

Bei diesen Reactionen wird im Gegensatze zu den früher erwähnten angenommen, dass die Methylengruppe in die Orthostellung zum Stickstoff tritt. Diese Annahme bedarf jedoch noch der Bestätigung und bleibt es ferneren Untersuchungen vorbehalten, das Verhalten des Pyrrols dem Jodmethyl gegenüber endgiltig aufzuklären (76, 77, 78). Alle diese Umwandlungen von Pyrrol in Pyridinderivate entsprechen auf das Vollkommenste der Bildung von Chinolinabkömmlingen aus den Indolen.

Durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und kohlensaurem Natron in alkoholischer Lösung verwandelt sich das Pyrrol unter Ammoniakentbindung in eine feste, weisse, bei 173° schmelzende Verbindung der Formel $C_4H_8N_2O_2$. Dieser Körper, welcher bei der Reduction nach der LADENBURG'schen Methode Tetramethylendiamin liefert, ist als Dioxim des Bernsteinsäurealdehyds aufzufassen,

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH:NOH \\ | \\ CH_2 - CH:NOH \end{array},$$

und kann durch Erhitzen mit Phenylhydrazin in das entsprechende Hydrazon, das aus Alkohol in lichtgelben, bei 124—125° schmelzenden Blättchen krystallisirt, übergeführt werden (5). Diese Reaction beansprucht ein gewisses Interesse, denn sie kann gewissermaassen als die Umkehrung der oben erwähnten Pyrrolsynthesen aus den γ-Diketonen betrachtet werden.

Ann. 232, pag. 206. 60) LADENBURG, Ber. 19, pag. 780. 61) LADENBURG, Ber. 20, pag. 442. 62) LADENBURG, Ber. 20, pag. 2215. 63) PETERSEN, Ber. 21, pag. 290. 64) CIAMICIAN und MAGNAGHI, Ber. 18, pag. 2079. 65) CIAMICIAN, Ber. 20, pag. 3061. 66) CIAMICIAN e MAGNANINI, Ber. 21, pag. 1430. 67) TAFEL, Ber. 19, pag. 2414 u. 20, pag. 249. 68) TAFEL, Ber. 22, pag. 1858. 69) OLDACH, Ber. 20, pag. 1654. 70) KÜHLING, Ber. 22, pag. 2364. 71) RÜGHEIMER, Ber. 21, pag. 3325. 72) RÜGHEIMER, Ber. 22, pag. 1954. 73) RÜGHEIMER, Ber. 22, pag. 114. 75) KOHLRAUSCH, L. Ann. 253, pag. 21. 76) ZATTI u. FERRATINI, Ber. 23, pag. 2302. 77) E. FISCHER u. MEYER, Ber. 22, pag. 2628. 78) ZATTI u. FERRATINI, Gazz. chim. 21. 79) CIAMICIAN e ZANETTI, Ber. 22, pag. 3176; 23, pag. 1787. 80) M. DENNSTEDT, Ber. 23, pag. 2562. 81) M. DENNSTEDT, Ber. 24, pag. 2559. 82) ZANETTI, Gazz. chim. 21, pag. 25. 83) ZANETTI, Gazz. chim. 21, pag. 166. 84) ZANETTI, Gazz. chim. 21, pag. 248. 85) C. PAAL u. BRAIKOFF, Ber. 22, pag. 3088. 86) M. DENNSTEDT, Ber. 23, pag. 1370. 87) HANTZSCH, Ber. 23, pag. 1474. 88) ANGELI, Ber. 23, pag. 1793 u. 2154. 89) ANGELI, Ber. 23, pag. 1355. 90) SMITH, Ber. 23, pag. 636, Referate. 91) JAPP u. KLINGEMANN, Ber. 22, pag. 2884; 23, pag. 637, Referate. 92) KLINGEMANN u. LAYCOCK, Ber. 24, pag. 510 u. 516. 93) TAFEL u. NEUGEBAUER, Ber. 23, pag. 1544. 94) GABRIEL, Ber. 22, pag. 3338. 95) KÜHLING, Ber. 23, pag. 708.

Man kann annehmen, dass das Hydroxylamin zunächst unter Lösung der doppelten Bindungen addirt wird:

$$\begin{array}{c} HC\text{---}CH \\ \| \quad\;\; \| \\ HC \quad CH \\ \diagdown NH \diagup \end{array} + 2NH_2OH = \begin{array}{c} H_2C\text{---}CH_2 \\ | \qquad | \\ HC \qquad CH \\ NH{\cdot}OH \diagup \diagdown NH \diagup \diagdown NH{\cdot}OH \end{array}$$

und die so entstandene labile Verbindung durch freiwillige Ammoniakabspaltung in das Dioxim übergeht:

$$\begin{array}{c} H_2C\text{---}CH_2 \\ | \qquad | \\ HC \quad CH \\ \diagup \diagdown \diagup \diagdown \\ N\,H{\cdot}\;OH\;NH\;\;N\,H{\cdot}\;OH \end{array} = NH_3 + CH(NOH) - CH_2 - CH_2 - CH(NOH).$$

Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht zunächst das Verhalten des v-Aethylpyrrols, welches neben Succindialdoxim, anstatt Ammoniak, Aethylamin liefert, und ferner die Ueberführung des $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrols in das Dioxim des Acetonylacetons:

$$\begin{array}{c} CH\text{---}CH \\ \| \qquad \| \\ CH_3{\cdot}C \qquad C{\cdot}CH_3 \\ \diagdown NH \diagup \end{array} \longrightarrow CH_3{\cdot}C(NOH) - CH_2 - CH_2 - C(NOH){\cdot}CH_3.$$

Aus dem Acetonylaceton kann nämlich durch die umgekehrte Reaction, d. h. durch Behandlung mit Ammoniak, das $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrol erhalten werden (79).

Das Pyrrol und viele seiner Derivate verwandeln sich beim Behandeln mit wässriger Salzsäure in amorphe, nicht näher untersuchte Körper, in eitel ätherischer Lösung nimmt hingegen die Reaction einen einfacheren Verlauf, und es bilden sich die salzsauren Salze polymerer Pyrrole (6). — Das Pyrrol selbst liefert beim Sättigen seiner eitel ätherischen Lösung mit Salzsäuregas eine feste, farblose, krystallinische Verbindung, welche als das Chlorhydrat des Tripyrrols, ($C_{12}H_{15}N_3HCl$), aufgefasst werden muss. In ähnlicher Weise verhalten sich auch die Homologen des Pyrrols, so liefert z. B. das Isopropylpyrrol das salzsaure Salz des Diisopropyldipyrrols, [$(C_7H_{11}N)_2HCl$] (7). Die freien polymeren Basen sind wenig beständig, das Tripyrrol ist eine weisse, amorphe Masse, das Diisopropyldipyrrol eine schwere, bei 285—290° nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit. Diese Körper verdienen ein besonderes Interesse, erstens weil ihre Bildung einen Einblick in das seltsame Verhalten der Pyrrole gegen Mineralsäuren gewährt, und ferner weil die Dipyrrole einer weiteren sehr bemerkenswerthen Umwandlung fähig sind, welche ausserdem über ihre Constitution Aufschluss liefert (7). Das Tripyrrol und die Dipyrrole müssen durch die folgenden Formeln dargestellt werden:

$$\begin{array}{c} CH\text{---}CH\text{---}CH\text{---}CH\text{---}CH\text{---}CH \\ \| \qquad | \qquad | \qquad | \qquad | \qquad \| \\ CH \quad CH\text{---}CH \quad CH\text{---}CH \quad CH \\ \diagdown NH \diagup \qquad \diagdown NH \diagup \qquad \diagdown NH \diagup \end{array}$$

Tripyrrol,

$$\begin{array}{c} C_3H_7C\text{---}CH\text{---}CH\text{---}C{\cdot}C_3H_7 \\ \| \qquad | \qquad | \qquad \| \\ CH \quad CH\text{---}CH \quad CH \\ \diagdown NH \diagup \qquad \diagdown NH \diagup \end{array}$$

$\beta\beta'$-Diisoprpyldipyrrol,

weil die Dipyrrole durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure unter Ammoniakabspaltung sich in die entsprechenden bisubstituirten Indole überführen lassen.

Die Dimethyldipyrrole liefern Dimethylindole, das Diisopropyldipyrrol giebt das β-4-Diisopropylindol:

```
C3H7·C————CH——CH——C·C3H7
   ‖       |    |     ‖
   CH      CH——CH     CH
    \NH/          \NH/
```

ββ'-Diisopropyldipyrrol

```
                    CH
   (4)C3H7·C ⁄    |   \ C—————C·C3H7(β)
=          ‖      |      ‖        ‖          + NH3
       (3)CH      |      C        CH(α)
            \CH ⁄(1)\ NH ⁄
```

β-4-Diisopropylindol.

Die Bildung des Indolkerns aus dem Dipyrrolring lässt die Gleichartigkeit der Elemente, welche den Benzol- und den Pyrrolring zusammensetzen und die Beziehungen, welche zwischen dem Pyrrol und dem Indol bestehen, erkennen.

Mit Alloxan giebt das Pyrrol, wie mit vielen anderen ketonartigen Verbindungen (Bd. IV, pag. 235) einen Farbstoff. Wenn jedoch jede Spur Säure vermieden oder in schwach alkalischer, wässriger Lösung gearbeitet wird, so entsteht eine farblose Verbindung, das Pyrrolalloxan, welche aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirt (8). Das Verhalten des Pyrrols zum Alloxan entspricht jenem der aromatischen Aminbasen zu diesem Körper und dem Condensationsprodukt kommt sehr wahrscheinlich die folgende Formel (1) zu:

```
             ⁄CO — NH\
C4H3NH·C·OH          CO.
             \CO — NH⁄
```

Dasselbe giebt eine Silberverbindung, ($C_8H_5N_3O_4Ag_2$), und wird durch Kali unter Ammoniak- und Kohlensäureabspaltung in die Verbindung:

```
             ⁄CO\
C4H3NH·C·OH     NH
             \CO⁄
```

übergeführt, welche saure Eigenschaften besitzt und wenig beständig ist; durch Kochen mit Wasser verwandelt sie sich in eine scharlachrothe, amorphe Masse. Das ν-Methylpyrrol verhält sich dem Alloxan gegenüber wie das Pyrrol (9).

Auch mit den einfachen Ketonen giebt das Pyrrol eigenthümliche Condensationsprodukte, die indessen wenig untersucht sind (10, 11). Mit dem Aceton entsteht in Gegenwart von etwas Salzsäure oder Zinkchlorid das Pyrrolaceton, $C_{28}H_{36}N_4$ (86), welches farblose, quadratische, bei 291° schmelzende Krystalle bildet. Es giebt in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat die Verbindung $(C_{14}H_{18}N_2)_2 + AgNO_3$, und zersetzt sich bei der trockenen Destillation in Isopropylpyrrol und in eine bei 275—285° siedende Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}N$ besitzt und vielleicht als Mesitylpyrrol aufgefasst werden kann. Auserdem entstehen noch höher siedende Körper, darunter ein bei etwa 300—305° siedende Körper. Letzterer lässt sich mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung reduciren und liefert eine nach der Formel $C_{13}H_{19}N$ zusammengesetzte Base, die bei 274° siedet. Das Chlorhydrat schmilzt bei 227—228°. Danach hätte das ursprüngliche Produkt dte Formel $C_{13}H_{17}N$ und konnte als Phoronpyrrol angesehen werden (86). — Aehnliche Verbindungen entstehen auch bei der Condensation des Pyrrols mit dem Methyläthylketon und dem Diäthylketon. Das Pyrrolmethyläthylketon bildet bei 80° schmelzende Nadeln von der

Zusammensetzung $(C_{16}H_{22}N_2)_3 + 5H_2O$, welche im Exsiccator leicht 4 Mol. Wasser verlieren und dann erst bei 142° schmelzen. — Das Pyrroldiäthylketon, $C_{16}H_{22}N_2$, schmilzt wasserfrei bei 208—210°.

Substitutionsprodukte des Pyrrols*).

Ausser dem schon im früheren Artikel besprochenen Tetrachlor- und Tetrajodpyrrol ist auch ein

Tetrabrompyrrol, $C_4Br_4 \cdot NH$, bekannt, welches durch Bromirung des Pyrrols in alkoholischer Lösung erhalten wurde. Es bildet sich auch beim Bromiren der Pyrrolcarbonsäuren in wässriger Lösung. Kleine, weisse Nadeln, die sich bei 120° zersetzen (12).

Ein zweites Dinitropyrrol, $C_4H_2(NO_2)_2NH$, entsteht neben dem im früheren Artikel erwähnten, bei der Nitrirung der α-Carbopyrrolsäure. Es bildet bei 173° schmelzende Nadeln (13).

Das ββ'-Bibrom-αα'-binitropyrrol, $C_4\overset{\beta\beta'}{Br_2}(\overset{\alpha\alpha'}{NO_2})_2NH$, entsteht aus der ββ'-Bibrompyrroldicarbonsäure und aus dem ββ'-Bibrommononitro-α-acetylpyrrol durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure oder Salpeter-Schwefelsäure. Grosse, gelbe Blätter, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Schmilzt unter Zersetzung ungefähr bei 169° und zerfällt dabei in Bibrommaleïnimid und Stickoxyd (14).

Propionylpyrrol, $C_4H_4N \cdot COCH_2CH_3$ (ν-Propionpyrrol). Aus Pyrrol und Propionsäureanhydrid bei Gegenwart von propionsaurem Natron neben dem Aethylpyrrylketon. Farblose, bei 192—194° siedende Flüssigkeit, welche von kochender Kalilauge in Pyrrol und Kaliumpropionat zersetzt wird (15).

Bibrompyrrolenphtalid,

$$\begin{matrix} & C_4Br_2HN & \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & C & \\ \diagup & & \diagdown \\ C_6H_4 & & O \\ & \diagdown CO \diagup & \end{matrix}$$

(16). Aus dem im früheren Artikel beschriebenen Pyrrolenphtalid durch Bromirung in Eisessiglösung. Gelbe, seidenglänzende, bei 199° schmelzende Nadeln. Liefert bei der Oxydation mit Brom in alkalischer Lösung Phtalsäure.

Mononitropyrrolenphtalid,

$$\begin{matrix} & C_4H_2(NO_2)N & \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ C_6H_4 \lt & C & \gt O \\ & CO & \end{matrix}$$

(16). Aus Pyrrolenphtalid und concentrirter Salpetersäure. Gelbe Nadeln, die bei der Oxydation mit Brom in alkalischer Lösung ebenfalls Phtalsäure liefern.

Pyrrolenhydrophtalid,

$$\begin{matrix} & C_4H_3N & \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ C_6H_4 \lt & C & \gt O \\ & CHOH & \end{matrix}$$

(17), entsteht bei der Reduction des Pyrrolenphtalids mit Natriumamalgam. Farblose Nadeln oder rhomboëdrisch-

*) Bei der Nomenclatur der Pyrrolderivate wird die im früheren Artikel gebrauchte Bezeichnung der Methinwasserstoffe mit αα' und ββ' beibehalten werden. Es sollen ferner der Iminwasserstoff mit ν, und, bei nicht bekannter Stellung der die Methinwasserstoffe substituirenden Radikale, erstere mit c bezeichnet werden.

(β')H —— H(β)
(α')H (C) H(α)
NH(ν)

tetartoëdrische Prismen, welche bei 118° schmelzen. Giebt in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat eine röthliche, explosive Silberverbindung.

Die aromatischen Diazoverbindungen geben mit dem Pyrrol Azo- und Disazoderivate (18), welche die Diazogruppen in den $\alpha\alpha'$-Stellungen enthalten, dabei wird der Iminwasserstoff nicht ersetzt; nur wenn die vier Methinwasserstoffe des Pyrrols durch andere Radikale substituirt sind, können Diazoamidoderivate entstehen. Die tertiären Pyrrole und die Homologen des Pyrrols zeigen dasselbe Verhalten; die α-Carbopyrrolsäure giebt dieselben Azo- und Disazokörper wie das Pyrrol, woraus folgt, dass bei diesen Reactionen die α-Wasserstoffe ersetzt werden. β-Azoverbindungen entstehen nur, wenn die $\alpha\alpha'$-Stellungen schon durch andere Radikale eingenommen sind. Die Disazoverbindungen sind alle symmetrisch.

Pyrrolazobenzol, $(C_4H_3NH)\cdot N = \overset{\alpha}{N}\cdot C_6H_5$. Je nachdem die Einwirkung des Diazobenzolchlorids auf das Pyrrol in saurer oder alkalischer Lösung erfolgt, entstehen Azo- oder Disazoverbindungen. Das Pyrrolazobenzol wird erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Pyrrollösung (10 Grm. in 500 Grm. Alkohol) mit Natriumacetat (25 Grm.) und der berechneten Menge Diazobenzolchlorid, dabei muss für fortwährendes Rühren der Flüssigkeit und für gute Kühlung gesorgt werden. Durch Fällen mit Eiswasser erhält man gelbe Nadeln, die aus verdünntem Alkohol krystallisirt werden. Citronengelbe Nadeln oder blauschillernde grosse Krystalle, die bei 62° schmelzen und unzersetzt destillirbar sind. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid eine in mennigrothen Nadeln krystallisirende, schwer lösliche Doppelverbindung.

Pyrroldisazodibenzol, $C_6H_5\cdot\overset{\alpha'}{N} = N\cdot(C_4H_2NH)\cdot N = \overset{\alpha}{N}\cdot C_6H_5$, entsteht neben etwas Pyrrolazobenzol bei Einwirkung eines Mol. Pyrrol auf 2 Mol. Diazobenzolchlorid in verdünnter, mit etwas Alkohol versetzter Natronlösung. Nach einiger Zeit scheiden sich rothe, bronceglänzende Blättchen ab, die aus Alkohol umkrystallisirt werden. Sie schmelzen bei 131° und sublimiren fast unzersetzt. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit prächtig blauer Farbe, ein Verhalten, welches allen Pyrroldisazoverbindungen eigen ist und dieselben von den einfachen Azokörpern unterscheidet, da sich letztere mit gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösen.

Pyrrolazoparatoluol, $(C_4H_3NH)\cdot N = \overset{\alpha}{\underset{1}{N}}\cdot C_6H_4\underset{4}{C}H_3$. Aus Pyrrol und Paradiazotoluolchlorid. Hellgelbe, flache Nadeln, die bei 82° schmelzen.

Pyrroldisazodi-p-toluol, $C_6H_4\underset{4}{C}H_3\cdot\overset{\alpha}{N} = N\ (C_4H_2NH)\cdot N = \overset{\alpha}{\underset{1}{N}}\cdot C_6H_4\underset{4}{C}H_3$. Aus Pyrrol und Paradiazotoluolchlorid in alkalischer Lösung und aus der α-Carbopyrrolsäure mit demselben Reagens, ebenfalls in alkalischer Lösung. Rothe, stahlblau schillernde, bei 179° schmelzende Prismen. In concentrirter Schwefelsäure mit blauer Färbung löslich.

Pyrrolazo-α-naphtalin, $(C_4H_3NH)\cdot N = \overset{\alpha}{N}\cdot \underset{\alpha}{C_{10}}H_7$. Rothgelbe, violett schillernde, bei 103° schmelzende Blättchen.

Pyrroldisazo-α-naphtalin, $\underset{\alpha}{C_{10}H_7}\cdot\overset{\alpha}{N} = N\cdot(C_4H_2NH)\cdot N = \overset{\alpha}{N}\cdot\underset{\alpha}{C_{10}}H_7$. Canthariden-glänzende Nädelchen.

Pyrrolazo-β-naphtalin, $(C_4H_3NH)\cdot N = \overset{\alpha}{N}\cdot\underset{\beta}{C_{10}}H_7$. Goldbroncene, bei 101° schmelzende Blättchen.

Pyrroldisazodi-β-naphtalin, $C_{10}\underset{\beta}{H_7}\cdot\overset{\alpha'}{N} = N\cdot(C_4H_2NH)\cdot N = \overset{\alpha}{N}\cdot\underset{\beta}{C_{10}}H_7$. Kupferbroncene, bei 228° schmelzende Blättchen.

Pyrroldisazobenzol-β-naphtalin, $C_6H_5\cdot\overset{\alpha}{N} = N\cdot(C_4H_2NH)N = \overset{\alpha}{N}\cdot\underset{\beta}{C_{10}}H_7$. Aus Pyrrolazobenzol mit Diazo-β-naphtalinchlorid oder aus Pyrrolazo-β-naphtalin mit Diazobenzolchlorid. Ziegelrothe, bläulich schillernde, bei 151° schmelzende Blättchen.

Pyrrolazo-p-dimethylamidobenzol, $(C_4H_3 \cdot NH) \cdot N = N \cdot C_6H_4N \cdot (CH_3)_2$ (N 1, N 4). Aus Diazo-p-dimethylamidobenzol und Pyrrol in alkalischer Lösung. Grün schillernde, bei 159° schmelzende Blättchen. Zweisäurige Base, giebt mit Platinchlorid einen dunkelgrünen Niederschlag.

Von dem im früheren Artikel beschriebenen Pyrrylmethylketon oder α-Acetylpyrrol sind einige neue Derivate dargestellt worden, die im folgenden angeführt sind. Es ist ferner die Stellung der Acetylgruppe im Pyrrylmethylketon und in anderen damit verwandten Körpern bestimmt worden, und es hat sich herausgestellt, dass im Allgemeinen die negativen organischen Radikale im Pyrrol, wie im Thiophen, vorzugsweise die α-Stellungen einnehmen.

Das Pyrrylmethylketon giebt bei der Reduction mit Natriumamalgam das entsprechende

Pyrrylmethylpinakon, $(C_4H_3NH) \cdot C(OH) \cdot CH_3 - C(OH) \cdot CH_3 \cdot (C_4H_3NH)$ (19), welches glasglänzende, monokline Krystalle liefert, die bei 98° schmelzen und 2 Mol. Wasser enthalten. Die entwässerte Verbindung schmilzt bei 120°. — Neben dem Pinakon scheint sich bei der Reduction des α-Acetylpyrrols auch das entsprechende Pyrrylmethylcarbinol zu bilden, welches eine an der Luft sich bräunende, dicke, gelbliche Flüssigkeit, die nicht ohne Zersetzung bei 290—300° siedet, darstellt.

Dibrom-β-nitropyrrylmethylketon, $C_4Br_2(\overset{\beta?}{N}O_2)(\overset{\alpha}{C}OCH_3)NH$, entsteht aus dem bei 197° schmelzenden Nitropyrrylmethylketon bei der Bromirung in Eisessiglösung. Breite, bei 175° schmelzende Nadeln (14).

Dibrom-α-nitropyrrylmethylketon, $C_4Br_2(\overset{\alpha'}{N}O_2)(\overset{\alpha}{C}OCH_3)NH$, entsteht aus dem Bibrompyrrylendimethyldiketon durch Behandlung mit kalter Salpetersäure. Lange, weisse, bei 206° schmelzende Nadeln. Giebt bei fortgesetzter Nitrirung das ββ'-Bibrom-αα'-dinitropyrrol und bei der Oxydation Bibrommaleïnimid (14).

Das Pyrrylendimethyldiketon oder αα'-Diacetylpyrrol giebt beim Behandeln seiner warmen, wässrigen Lösung mit Bromdämpfen das

Bibrompyrrylendimethyldiketon, $C_4\overset{\beta\beta'}{Br_2}(\overset{\alpha\alpha'}{C}OCH_3)_2NH$ (14), welches weisse, bei 171—172° schmelzende Nadeln bildet. Es giebt bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure in der Kälte das oben erwähnte Nitroprodukt, und bei der Oxydation mit Salpetersäure Bibrommaleïnimid. Aus diesen Thatsachen folgt, dass die beiden Acetylgruppen sich in den α-Stellungen befinden.

Propionsäureanhydrid wirkt auf Pyrrol in ganz ähnlicher Weise wie Essigsäureanhydrid. Beim Kochen von Pyrrol mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat entsteht ausser dem schon oben erwähnten v-Propionylpyrrol das

Pyrryläthylketon oder c-Propionylpyrrol, $C_4H_3(CO\overset{c}{C}_2H_5)NH$ (15), welches farblose Nädelchen bildet, die bei 52° schmelzen und bei 222—225° sieden. Mit ammoniakalischem Silbernitrat giebt es eine krystallinische Silberverbindung, $C_4H_3(COC_2H_5)NAg$.

Pyrrylendiäthyldiketon oder Di-c-propionylpyrrol, $C_4H_2(CO\overset{c}{C}_2H_5)_2NH$, entsteht beim Erhitzen des Pyrrols mit Propionsäureanhydrid im Rohr auf 260°. Farblose Nadeln, die bei 116—117° schmelzen (15).

Alkylderivate des Pyrrols.

Die v-Alkylpyrrole oder tertiären Pyrrole entstehen hauptsächlich bei der Einwirkung der Jodalkyle auf Pyrrolkalium oder des Kaliums auf das Gemenge

des Pyrrols mit dem betreffenden Jodalkyl. Die Reaction verläuft indessen nicht immer in einfacher Weise, und ausser den am Iminwasserstoff alkylirten Pyrrolen bilden sich, in Folge der leichten Ersetzbarkeit der Methinwasserstoffe, homologe Pyrrole (20), welche nicht immer zu gleicher Zeit tertiäre Basen zu sein brauchen. — Mit Jodmethyl und Pyrrolkalium entsteht fast ausschliesslich das v-Methylpyrrol; das Jodäthyl giebt hingegen ein Gemenge folgender Verbindungen:

$C_4H_4NC_2H_5$ (v-Aethylpyrrol) $C_4H_3(C_2H_5)NH$ (c-Aethylpyrrol) und $C_4H_3(C_2H_5)NC_2H_5$ (v-c-Diäthylpyrrol),

und in ähnlicher Weise reagirt auch das Propyljodid. Es scheint ferner, dass mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt des in diesen Reactionen verwendeten Alkyljodids die Menge des dabei auftretenden, einfachen v-Alkylpyrrols abnimmt. Mit Amyljodid scheinen überhaupt keine tertiären Pyrrole mehr gebildet zu werden (21). — Die Scheidung der tertiären Pyrrole von den mitgebildeten secundären Basen kann durch Kochen mit frischgeschmolzenem, festem Aetzkali bewerkstelligt werden, da nur die letzteren sich damit verbinden können.

Methylpyrrol (v-Methylpyrrol), $C_4H_4NCH_3$, diese schon im früheren Artikel beschriebene Verbindung giebt bei der weiteren Einwirkung von Jodmethyl im Rohr auf 140° in Gegenwart von kohlensaurem Kali, neben Trimethylpyrrolen, $[C_4H_2(CH_3)_2NCH_3]$, und anderen hochmethylirten v-Methylpyrrolen, das Pentamethyldihydropyridin, $[C_4(CH_3)_4CH_2NCH_3]$ (4).

v-Methyltetrabrompyrrol, $C_4Br_4NCH_3$ (22), entsteht durch Digestion von Tetrabrompyrrol mit Jodmethyl und Aetzkali. Farblose, lange Nadeln, die bei 154—155° zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen. Mit Salpetersäure verwandelt es sich in das Bibrommaleïnmethylimid, $(C_4Br_2O_2NCH_3)$.

Ausser dem im früheren Artikel schon beschriebenen v-Methylpyrrylmethylketon oder v-Methyl-α-acetylpyrrol liefert das Methylpyrrol beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 250° das

v-Methyl-c-diacetylpyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'?}{CO}CH_3)_2NCH_3$ (23), welches farblose, bei 133—134° schmelzende Nadeln bildet.

v-Methylpyrrolalloxan (9), $(C_4H_3NCH_3)COH\begin{matrix}\diagup CO-NH\\ \\ \diagdown CO-NH\end{matrix}\!\!>CO$, entsteht in ähnlicher Weise wie das Pyrrolalloxan aus v-Methylpyrrol mit wässriger Alloxanlösung. Weisse Blättchen.

v-Methylpyrroldisazodibenzol (18), $C_6H_5N=N\cdot(C_4H_2NCH_3)\cdot N=N\cdot C_6H_5$. Aus Pyrroldisazodibenzol mit Jodmethyl und Aetznatron in alkoholischer Lösung. Rothe Blättchen, die bei 196° schmelzen.

Aethylpyrrol (v-Aethylpyrrol), $C_4H_4NC_2H_5$, entsteht neben den oben erwähnten höheren Pyrrolen bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Pyrrolkalium. Es siedet bei 129—130° bei 762 Millim. (21). Durch Bromirung in alkoholischer Lösung entsteht daraus das Tetrabromäthylpyrrol, welches weisse, bei 83° schmelzende Nadeln liefert, die mit Salpetersäure behandelt sich in das Bibrommaleïnäthylimid, $(C_4Br_2O_2NC_2H_5)$, verwandeln (21).

v-Aethyl-c-diacetylpyrrol, $C_4H_2(\overset{c}{CO}CH_3)_2NC_2H_5$. Aus v-Aethylpyrrol und Essigsäureanhydrid auf 250°. Weise Krystallmasse, die bei 58—59° schmilzt und bei 183° bei 29 Millim. Druck siedet (21).

v-Aethylpyrrolazo-p-toluol, $(C_4H_3NC_2H_5)\cdot N=\underset{1}{N}\cdot C_6H_4\underset{4}{C}H_3$. Aus Aethylpyrrol mit p-Diazotoluolchlorid. Rothe Prismen, die bei 62° schmelzen (18).

v-Aethylpyrroldisazodi-p-toluol, $\overset{4}{C_6H_4CH_3} \cdot N = \overset{1}{N} \cdot (C_4H_2NC_2H_5) \cdot N = \underset{1}{N} \cdot C_6H_4\underset{4}{CH_3}$. Aus Pyrroldisazodiparatoluol mit Jodäthyl und Aetznatron und aus Aethylpyrrol mit Diazoparatoluolchlorid. Stahlblaue Nadeln, die bei 180° schmelzen (18).

v-Aethylpyrrolazo-β-naphtalin, $(C_4H_3NC_2H_5) \cdot N = N \cdot \underset{\beta}{C_{10}H_7}$. Dicke, rothe Tafeln. Schmilzt bei 74°. Giebt ein in rothen Nadeln krystallisirendes, schwer lösliches Platinsalz (18).

Propylpyrrol (v-Propylpyrrol), $C_4H_4NC_3H_7$, entsteht neben einem Gemenge verschiedener c-Propylpyrrole bei der Einwirkung von Jodpropyl auf Pyrrolkalium. Farblose, bei 145·5—146·5° bei 755·8 Millim. Druck siedende Flüssigkeit (21).

Das schon im früheren Artikel beschriebene

Phenylpyrrol (v-Phenylpyrrol), $C_4H_4N \cdot C_6H_5$, lässt sich auch durch Einwirkung von Brombenzol auf Pyrrolkalium erhalten (18).

v-Phenylpyrrolazobenzol, $(C_4H_3NC_6H_5) \cdot N = N \cdot C_6H_5$. Aus Phenylpyrrol und Diazobenzolchlorid. Rothgelbe Nadeln oder bläulich schimmernde braune Prismen, die bei 117° schmelzen. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe (18).

Benzylpyrrol (v-Benzylpyrrol), $C_4H_4N \cdot CH_2C_6H_5$. Aus Pyrrolkalium und Benzylchlorid. Feste, leicht schmelzbare, bei 247° unter 765 Millim. Druck siedende Masse (23).

v-Benzyl-c-diacetylpyrrol, $C_4H_2(\overset{c}{CO}CH_3)_2N \cdot \overset{n}{CH_2} \cdot C_6H_5$. Aus v-Benzylpyrrol mit Essigsäureanhydrid auf 240°. Farblose, bei 129—130° schmelzende Blättchen (23).

Homologe des Pyrrols.

Die Homologen des Pyrrols entstehen, wie schon oben erwähnt wurde, durch direkte Einwirkung der Jodalkyle auf das Pyrrol oder dessen Kaliumverbindung neben den tertiären Pyrrolen (20). Sie bilden sich ferner durch Leiten eines Gemenges von Pyrrol mit den betreffenden Alkoholen über glühenden Zinkstaub; auf diese Weise entstehen daneben auch tertiäre Pyrrole (80, 81). Höhere Pyrrole wurden auch durch eigenthümliche Condensationsvorgänge des Pyrrols mit Aldehyden und Ketonen bei Gegenwart von Chlorzink und schliesslich durch glatte Synthesen aus γ-Diketonen, nach dem im Anfang dieses Artikels gegebenen Schema, und aus den entsprechenden Carbonsäuren erhalten. — Ueber das Vorkommen der Homologen des Pyrrols im Knochentheer ist schon im früheren Artikel das Nöthige gesagt worden.

α-Homopyrrol, $C_4H_3(\overset{\alpha}{C}H_3)NH$, diese im früheren Artikel schon beschriebene, bei 147—148° siedende Substanz, wäre als α-Methylpyrrol anzusehen, da seine c-Acetylverbindung, das α-Methylpyrrylmethylketon, $C_4H_2(CH_3)(COCH_3)NH$, bei der Bromirung und darauf folgender Oxydation Bibrommaleïnimid liefert (14, 24). Dieses Methylpyrrol entsteht vorzugsweise beim Leiten eines Gemenges von Pyrrol und Methylalkohol über mässig erhitzten Zinkstaub (81). — Das α-Homopyrrol giebt in rein ätherischer Lösung mit Salzsäuregas das Chlorhydrat des αα'-Dimethyldipyrrols, welches mit verdünnter Schwefelsäure ein bei ca. 275° siedendes Dimethylindol liefert, dessen Pikrinsäureverbindung bei 155—156° schmilzt (7).

αα'-Acetylhomopyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha}{C}H_3)(\overset{\alpha'}{C}OCH_3)NH$. Aus dem Gemenge der beiden Homopyrrole (25), und aus dem bei 147—148° siedenden α-Homo-

pyrrol erhalten (24). Kleine weisse Nadeln, die bei 85—86° schmelzen. Siedepunkt 240°. Giebt eine weisse, krystallinische Silberverbindung, $[C_4H_2(CH_3)(COCH_3)NAg]$. Mit Benzaldehyd und Kalilauge entsteht das αα'-Cinnamylhomopyrrol, $C_4H_2(CH_3)(CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5)NH$ (24), welches schwefelgelbe, derbe, bei 193° schmelzende Krystallnadeln bildet.

αα'-Methylacetyl-ββ'-bibrompyrrol, $C_4\overset{\beta\beta'}{Br_2}(\overset{\alpha}{CH_3})(\overset{\alpha'}{COCH_3})NH$ (14). Aus dem obigen αα'-Acetylhomopyrrol beim Bromiren in Schwefelkohlenstofflösung. Lange, weisse, seidenglänzende, bei 161—162° schmelzende Nadeln. Giebt mit Salpetersäure bei längerer Einwirkung Bibrommaleïnimid.

α-Methylpyrrolenphtalid,

$$\begin{array}{c} C_4H_2(\overset{\alpha}{CH_3})N \\ \diagdown \quad \diagup \\ C \\ C_6H_4 \lt \quad \gt O \\ CH \end{array}$$

(26). Aus dem bei 147—148° siedenden α-Homopyrrol durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid in Eisessiglösung auf 240°. Gelbe, bei 157° schmelzende Nadeln. — Giebt bei der Verseifung mit Kalilauge die entsprechende Säure, welche farblose, bei 170—172° schmelzende Krystalle darstellt.

β-Homopyrrol, $C_4H_3(\overset{\beta}{CH_3})NH$. Das bei 142—143° siedende Homopyrrol, welches in kleiner Menge auch aus Pyrrol und Methylalkohol nach der oben erwähnten Synthese entsteht (81), giebt in rein ätherischer Lösung mit Salzsäuregas ein festes Chlorhydrat, welches beim Behandeln mit Schwefelsäure ein skatolartig riechendes Dimethylindol liefert, das bei ca. 270° siedet und ein bei 149° schmelzendes Pikrat giebt (7).

β-Homoacetylpyrrol, $C_4H_2(\overset{\beta}{CH_3})(\overset{\alpha}{COCH_3})NH$. Entsteht aus dem β-Methylpyrrol und bildet ein bei etwa 230—235° siedendes Oel, welches in der Kältemischung erstarrt und bei ca. 25° wiederum schmilzt. Bei der Condensation mit Benzaldehyd liefert es das in gelben, bei 156—157° schmelzende Blättchen krystallisirende β-Methylcinnamylpyrrol, $C_4H_2(\overset{\beta}{CH_3})(\overset{\alpha}{COCH}:CH \cdot C_6H_5)NH$ (24).

v-Acetylhomopyrrol, $C_4H_3(\overset{c}{CH_3})NCOCH_3$. Aus dem Gemenge beider Homopyrrole erhaltenes, bei 196—197° siedendes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel. Giebt keine Silberverbindung und ist durch Kalilauge verseifbar (25).

β-Methylpyrrolenphtalid,

$$\begin{array}{c} C_4H_2(\overset{\beta}{CH_3})N \\ \diagdown \quad \diagup \\ C \\ C_6H_4 \lt \quad \gt O \\ CO \end{array}$$

. Aus dem bei 142—143° siedenden Homopyrrol beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid in Eisessiglösung erhalten. Gelbe, bei 215° schmelzende Nadeln. Giebt eine bei 159° schmelzende, in farblosen Krystallen auftretende Säure (26).

αα'-Dimethylpyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{CH_3})_2NH$. Diese Verbindung wurde bereits im früheren Artikel näher beschrieben; hier ist nur nachzutragen, dass dieses Pyrrol auch bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Acetonylaceton entsteht (27). Bei Kochen mit salzsaurem Hydroxolamin entsteht das Dioxim des Acetonylacetons (79). Das Vorkommen des αα'-Dimethylpyrrol im Thieröle ist noch nicht sicher erwiesen (28).

Thieröldimethylpyrrole. Das im Thieröle enthaltene, bei 165° siedende Dimethylpyrrol scheint ein Gemenge mehrerer Isomeren zu sein. Mit ziemlicher Sicherheit ist darin das αβ-Dimethylpyrrol (orthodimethylpyrrol) anzunehmen, da das Thieröldimethylpyrrol beim Behandeln mit Salzsäuregas in rein ätherischer Lösung ein Tetramethyldipyrrol liefert, welches beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure sich in ein Tetramethylindol verwandelt (28). Nach der im Anfang dieses Artikels gegebenen Erklärung der Indolbildung aus Dipyrrolringen, könnte, von den vier möglichen c-Dimethylpyrrolen, nur das αβ-Dimethylpyrrol ein Indolderivat liefern. In der That giebt das αβ'-Dimethylpyrrol (Metadimethylpyrrol) kein Tetramethylindol (28). Ferner dürfte das αα'-Dimethylpyrrol nicht so leicht eine c-Acetylverbindung liefern. Das Thieröldimethylpyrrol giebt nun, neben der schon im früheren Artikel erwähnten ν-Acetylverbindung, ein c-Acetyldimethylpyrrol, welches ein nicht erstarrendes, bei 250—260° siedendes Oel darstellt. Dasselbe verbindet sich mit Benzaldehyd zu dem in gelben Blättchen oder Nadeln krystallisirenden, bei 166° schmelzenden Dimethylcinnamylpyrrol, $C_4H(\overset{\alpha\beta?}{CH_3})_2(CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5)NH$ (29). Das αβ-Dimethylpyrrol entsteht wahrscheinlich in kleiner Menge auch bei der Synthese mit Methylalkohol (81).

αβ'-Dimethylpyrrol (Metadimethylpyrrol), $C_4H_2(\overset{\alpha\beta'}{CH_3})_2NH$. Bildet sich am besten durch Erwärmen des Metadimethylpyrroldicarbonsäurediäthylesters mit concentrirter Schwefelsäure (30) oder durch Destillation des Kalisalzes der Dicarbonsäure über kohlensaurem Kali (31). Farblose, bei 171° (corr.) (30) oder 165·7° (corr.) (31) bei 765·0 Millim. Druck siedende Flüssigkeit. Die wässerige Lösung färbt sich in der Wärme mit Eisenchlorid kirschroth. Die Kaliumverbindung ist eine weisse, lockere Masse. Mit Hydroxylamin liefert das αβ'-Dimethylpyrrol das Dioxim des α-Methyllävulinaldehyds, $[CH(NOH) — C(CH_3)H — CH_2 — C(NOH)\cdot CH_3]$ (79), welches sich durch kochende Kalilauge in α-Methyllävulinsäure, $[COOH — C(CH_3)H — CH_2 — CO — CH_3]$, verwandelt (82).

Metadimethyl-α-acetylpyrrol, $C_4H(\overset{\alpha\beta'}{CH_3})_2(\overset{\alpha}{CO}CH_3)NH$. Entsteht bei der trockenen Destillation der Metadimethyl-α-acetyl-β-carbopyrrolsäure und beim Erhitzen der m-Dimethyl-α-carbopyrrolsäure mit Essigsäureanhydrid. Blättchen oder monokline Prismen, die bei 122—123° schmelzen. Wird von kochender Kalilauge nicht zersetzt, giebt ein Phenylhydrazon, aber keine beständige Silberverbindung. Durch kochende Salzsäure wird es zum Theil unter Bildung von m-Dimethylpyrrol zersetzt (32).

Mit Benzaldehyd und Kalilauge liefert es das αβ'-Dimethylcinnamylpyrrol, $C_4H(\overset{\alpha\beta'}{CH_3})_2(CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5)NH$, welches in gelben, starkglänzenden, bei 188° schmelzenden Blättchen krystallisirt (28).

c-Aethylpyrrole, $C_4H_3(C_2H_5)NH$. Entstehen bei der Einwirkung von Paraldehyd auf Pyrrol in Gegenwart von Chlorzink (33) und bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Pyrrolkalium (20, 21). Das mit Paraldehyd erhaltene Aethylpyrrol ist eine farblose, bei 163—165° siedende Flüssigkeit, die sich an der Luft rasch braun färbt. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130—140° entsteht eine Pyridinbase, deren in rothen Nadeln krystallisirendes Platinsalz die Zusammensetzung $(C_6H_9NHCl)_2\cdot PtCl_4$ hat. — Die aus Pyrrolkalium und Jodäthyl erhaltenen c-Aethylpyrrole sieden bei 160—170° und scheinen nach ihrem Verhalten zu Essigsäureanhydrid und zu Hydroxylamin (83), das bei 163—165° siedende

Aethylpyrrol zu enthalten, welches wahrscheinlich als β-Aethylpyrrol aufzufassen ist (83). Ausser den c-Aethylpyrrolen bilden sich dabei auch v-c-Diäthylpyrrole, $[C_4H_3(C_2H_5)NC_2H_5]$, welche zwischen 165° und 175° übergehen. —

c-Aethylpyrrole entstehen ferner beim Durchleiten von Pyrrol und Aethylalkohol über glühenden Zinkstaub (80). Die Fraction 163—165° des Produktes giebt mit Hydroxylamin zwei nach der Formel $C_6H_{12}N_2O_2$ zusammengesetzte Oxime, wovon das eine bei 134—135° und das andere bei 84—85° schmilzt. Dieses letztere liefert beim Kochen mit Kalilauge die normale Propionylpropionsäure $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH)$ und muss daher die Constitutionsformel: $CH_3 \cdot CH_2C(NOH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NOH)$ besitzen. Dieses Oxim kann folglich nur von dem α-Aethylpyrrol abstammen (83). —

Die höheren Fractionen enthalten polyäthylirte Pyrrole und zwar ein c-Diäthylpyrrol und ein c-Triäthylpyrrol, welche in Form ihrer c-Acetylverbindungen isolirt wurden.

Das Acetyl-c-diäthylpyrrol, $[C_4H_2(COCH_3)(C_2H_5)_2NH]$, schmilzt bei 98°, das Acetyl-c-triäthylpyrrol, $[C_4H(COCH_3)(C_2H_5)_3NH]$, bei 138° (80).

v-Acetyl-c-äthylpyrrol, $C_4H_3(C_2H_5)NCOCH_3$. Farbloses, bei 220—230° oder 225—228° siedendes Oel. Durch Kalilauge verseifbar (33).

c-Acetyl-äthylpyrrol, $C_4H_2(\overset{\beta?}{C_2H_5})(COCH_3)NH$. Die aus dem mit Paraldehyd dargestellten Aethylpyrrol gewonnene Verbindung bildet farblose, bei 47° schmelzende Krystalle. Siedep. 249—250° (33). Liefert eine krystallinische Silberverbindung und ein in langen, gelben, bei 149—150° schmelzenden Nadeln krystallisirendes Condensationsprodukt, $C_4H_2(C_2H_5)(CO \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5)NH$, das mit ammoniakalischem Silbernitrat eine voluminöse, gelbe Fällung giebt. Aus dem mit Jodäthyl dargestellten Aethylpyrrol wurde desgleichen eine c-Acetylverbindung erhalten (21), welche dasselbe Condensationsprodukt mit Benzaldehyd liefert (84).

c-Dimethyl-v-methylpyrrole, $C_4H_2(CH_3)_2NCH_3$, entstehen als eine bei 150—165° siedende Flüssigkeit, neben dem Pentamethyldihydropyridin, beim Erhitzen des v-Methylpyrrols mit Jodmethyl auf 140° in Gegenwart von kohlensaurem Kali (4).

c-Trimethylpyrrole wurden aus dem Thieröle isolirt. In der Fraction 171—172° ist ein derartiger Körper enthalten, dessen Cinnamylverbindung $[C_4(CH_3)_3(CO \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5)NH]$, bei 142° schmilzt (29).

c-Isopropylpyrrol (β-Isopropylpyrrol?), $C_4H_3(\overset{\beta?}{C_3H_7})NH$. Aus Pyrrol und Aceton durch Condensation mittelst Chlorzink (35). Auch durch Destillation des Pyrrolacetons (11). Farbloses, bald braun werdendes, bei 173—175° siedendes Oel. Die krystallinische Kaliumverbindung giebt beim Schmelzen mit Kali eine Pyrrolcarbonsäure, die höchstwahrscheinlich mit der β-Carbopyrrolsäure identisch ist; daher ist dieses Isopropylpyrrol wahrscheinlich das β-Isopropylpyrrol. — Durch Sättigen seiner eitel-ätherischen Lösung mit gasförmiger Salzsäure bildet sich das Chlorhydrat des Diisopropyldipyrrols, $(C_7H_{11}N)_2HCl$. Die daraus abgeschiedene freie Base ist ein nicht ganz unzersetzt flüchtiges, bei 285—290° siedendes Oel, dessen Pikrinsäureverbindung in braunen, bei 146° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das salzsaure Diisopropyldipyrrol verwandelt sich beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Diisopropylindol (6, 7).

v-Acetyl-β-isopropylpyrrol, $C_4H_3(C_3H_7)NCOCH_3$. Gelbliches, bei 222—232° siedendes Oel. Durch Kalilauge verseitbar (35).

c-Acetyl-β-isopropylpyrrol, $C_4H_2(C_3H_7)(COCH_3)NH$. Farblose Blättchen oder monokline Tafeln, die bei 64° schmelzen. Siedep. 251°. Bildet eine weisse, krystallinische Silberverbindung. Mit Benzaldehyd entsteht das in gelben, rhombischen Täfelchen krystallisirende, bei 142—143° schmelzende β-Isopropylcinnamylpyrrol, $C_4H_2(C_3H_7)(CO \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5)NH$ (35).

c-Propylpyrrole, $C_4H_3(C_3H_7)NH$, entstehen neben dem v-Propylpyrrol als ein zwischen 160° und 180° siedendes, sich mit Aetzkali verbindendes Oel bei der Einwirkung von Propyljodid auf Pyrrolkalium (21).

Die folgenden Pyrrole sind alle aus ihren Dicarbonsäuren erhalten worden, deren Ester durch Einwirkung der betreffenden Amine auf den Diacetbernsteinsäurediäthylester entstehen:

v-Methyl-αα'-dimethylpyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{C}H_3)_2NCH_3$. Farbloses, bei 173° (corr.) unter 746 Millim. Druck siedendes Oel (36).

v-Phenyl-αα'-dimethylpyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{C}H_3)_2NC_6H_5$. Aus der entsprechenden Dicarbonsäure. Feste, bei 51—52° schmelzende Masse. Siedep. 252° (corr.), bei 756 Millim. Druck (36).

v-(α)Naphtyl-αα'-dimethylpyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{C}H_3)_2N\overset{v}{\underset{\alpha}{C}}_{10}H_7$. Aus der entsprechenden Dicarbonsäure. Krystalle, Schmp. 123°, Siedep. 300—305° (corr. 310—315°) bei 757 Millim. Druck (36).

v-(β)Naphtyl-αα'-Dimethylpyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{C}H_3)_2N\overset{v}{\underset{\beta}{C}}_{10}H_7$. Aus der Dicarbonsäure beim Erhitzen auf 260°. Bei 71° schmelzende Krystalle. Siedep. 330° (corr. 341°) bei 756 Millim. Druck (36).

αα'-Dimethyl-v-phenylamidopyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{C}H_3)_2N-NH\overset{v}{C}_6H_5$. Aus der entsprechenden Dicarbonsäure. Schmp. 82°. Siedep. 176° bei 730 Millim. Druck (37).

αα'-Dimethyl-v-methylphenylamidopyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{C}H_3)_2N-NCH_3\overset{v}{C}_6H_5$. Aus der entsprechenden Dicarbonsäure. Feste, bei 41° schmelzende Masse. Siedepunkt bei 300° (corr. 310°) unter 753 Millim. Druck (36). Entsteht auch direkt aus dem Methylpenylhydrazon des Acetonylacetons (75).

αα'-Dimethyl-v-metaamidotolylpyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{C}H_3)_2N \cdot C_6H_3(\overset{v}{\underset{1}{C}}H_3)\underset{3}{N}H_2$. Aus der entsprechenden Dicarbonsäure. Schmp. 73°. Siedep. 312° (corr. 322°) bei 751 Millim. Druck (36).

v-Oxy-αα'-dimethylpyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{C}H_3)_2N \cdot OH$. Beim Erhitzen der entsprechenden Dicarbonsäure auf 140°. Schweres, nicht destillirbares Oel, löst sich in den wässrigen Alkalien (38).

Ferner sind noch die folgenden hierhergehörigen Verbindungen nachzutragen:

αα'-Dimethyl-v-orthooxyphenylpyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{C}H_3)_2NC_6\overset{v}{H}_4OH$. Aus der berechneten Menge Acetonylaceton und o-Amidophenol. Weisse, glänzende bei 95° schmelzende Blättchen. Löslich in ätzenden Alkalien. Mit concentrirter Natronlauge erhält man die Natriumverbindung (39).

αα'-Diphenylpyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{C}_6H_5)_2NH$, entsteht aus Diphenyläthylendiketon oder Diphenacyl durch Erhitzen mit Ammoniumacetat und Eisessig oder mit alkoholischem Ammoniak auf 150—160° (40, 42). Bildet sich ferner aus der

$\alpha\alpha'$-Pyrroldibenzoësäure (41) und aus der $\alpha\alpha'$-Diphenylpyrrol-β-carbonsäure, oder aus deren Aethylester beim Erhitzen mit alkoholischem Kali (42). Mikroskopische Nadeln oder Blättchen, die bei 143·5° (40) schmelzen, oder seideglänzende Blätter vom Schmp. 143° (42).

$\alpha\alpha'$v-Triphenylpyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{C_6H_5})_2N\cdot\overset{v}{C_6H_5}$. Aus der v-Phenylpyrrol-$\alpha\alpha'$-dibenzoësäure durch Erhitzen über Aetzkalk (41) oder aus der Triphenylpyrrolcarbonsäure durch Destillation über Kalk (42). Farblose, bei 231° (41) oder 228—229° (42) schmelzende Nadeln.

$\alpha\alpha'\beta'$-Triphenylpyrrol, $C_4H(\overset{\alpha\alpha'\beta}{C_6H_5})_3NH$. Aus Desylacetophenon, $[C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5]$, mit alkoholischem Ammoniak bei 150°. Schmilzt bei 140—141° (90).

$\alpha\alpha'\beta$v-Tetraphenylpyrrol, $C_4H(\overset{\alpha\alpha'\beta}{C_6H_5})_3N\cdot\overset{v}{C_6H_5}$. Aus Desylacetophenon und kochendem Anilin. Schmilzt bei 196—197° (90).

$\alpha\alpha'$-Paraditolylpyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{C_6H_4}CH_3)_2NH$. Aus Paraditolyläthylendiketon mit Ammonacetat in wässriger Lösung. Feste, bei 197° schmelzende Masse (43).

$\alpha\alpha'$-Diphenyl-v-paratolylpyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{C_6H_5})_2\cdot\underset{1}{N}\cdot\overset{v}{C_6H_4}\underset{4}{CH_3}$. Aus v-Paratolylpyrrol-$\alpha\alpha'$-dibenzoësäure beim Erhitzen über Baryt. Gelbe, bei 121° schmelzende Nadeln (41).

v-Orthotolyl-$\alpha\alpha'$-diphenylpyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{C_6H_5})_2\underset{1}{N}\cdot\overset{v}{C_6H_4}\underset{2}{CH_3}$. Aus der Tolyldiphenylpyrrolcarbonsäure. Flache, weisse Nadeln, bei 114—115° schmelzend. Siedet über 300° (85).

v-Paratolyl-$\alpha\alpha'$-diphenylpyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{C_6H_5})_2\underset{1}{N}\cdot\overset{n}{C_6H_4}\underset{4}{CH_3}$. Aus der entsprechenden Pyrrolcarbonsäure. Weisse, bei 203° schmelzende Nadeln (85).

v-Metaxylyl-$\alpha\alpha'$-diphenylpyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{C_6H_5})_2N\cdot\overset{v}{C_6H_3}(CH_3)_2$. Aus der Metaxylyldiphenylpyrrolcarbonsäure. Kurze, weisse, bei 147—149° schmelzende Nadeln (85).

v-α-Naphtyl-$\alpha\alpha'$-diphenylpyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{C_6H_5})_2N\cdot\underset{\alpha}{\overset{v}{C_{10}}}H_7$. Aus der α-Naphtyl-diphenylpyrrolcarbonsäure. Lichtgelbe Nadeln. Schmilzt bei 148—149° und siedet unzersetzt (85).

v-β-Naphtyl-$\alpha\alpha'$-diphenylpyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{C_6H_5})_2\cdot N\cdot\underset{\beta}{C_{10}}H_7$. Aus der entsprechenden Pyrrolcarbonsäure. Nadeln oder längliche Blättchen. Schmp. 207 bis 208° (85).

v-Orthooxyphenyl-$\alpha\alpha'$-diphenylpyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{C_6H_5})_2\underset{1}{N}\cdot\overset{v}{C_6H_4}\underset{2}{OH}$. Aus der entsprechenden Carbonsäure. Schwach gelb gefärbte, feine Nadeln. Schmp. 175—176°.

c-Tetraphenylpyrrol, $C_4H_2(C_6H_5)_4NH$. Aus den beiden isomeren Bidesylen beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° (42). Weisse, bei 211—212° (44) oder 214° (45) schmelzende Nadeln. — Giebt mit Salpetersäure eine bei 123° sich zersetzende, in hellgelben Nadeln krystallisirende Tetranitroverbindung (46). Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Tetraphenyl-v-acetylpyrrol (46), $C_4(C_6H_5)_4NCOCH_3$, welches weisse, bei 226° schmelzende Nadeln bildet.

3*

Tetraphenyl-v-methylpyrrol, $C_4(C_6H_5)_4NCH_3$. Aus Bidesyl mit Methylamin. Bei 214° schmelzende Blättchen (46).

Tetraphenyl-v-äthylpyrrol, $C_4(C_6H_5)_4NC_2H_5$. Aus beiden Bidesylen mit Aethylamin. Weisse, bei 221 schmelzende Nädelchen (46).

Bei der Einwirkung von Diaminen auf das Acetonylaceton entstehen Pyrrolderivate, welche zwei Pyrrolreste enthalten:

v-Aethylen-αα'-tetramethylendipyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{CH_3})_2N\cdot CH_2\cdot \overset{v}{C}H_2\cdot N\cdot C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{CH_3})_2$. Aus Acetonylaceton und Aethylendiamin. Weisse, perlmutterglänzende, bei 125—126° schmelzende Blättchen. Giebt eine gelbe Platindoppelverbindung (47).

v-Trimethylen-αα'-tetramethyldipyrrol, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{CH_3})_2N\cdot CH_2\overset{v}{C}H_2CH_2\cdot NC_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{CH_3})_2$. Aus Trimethylendiamin und Acetonylaceton. Schmilzt bei 76 bis 77° und giebt eine Platinverbindung (47).

v-Paradiphenylen-αα'-tetramethyldipyrrol, $[C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{CH_3})_2N]_2(C_6\overset{v}{H}_4)_2$. Aus Benzidin und Acetonylaceton. Farblose Tafeln, die nicht ohne Zersetzung schmelzen (47).

Pyrrolcarbonsäuren.

Wie schon im früheren Artikel angegeben wurde, lassen sich die Pyrrolcarbonsäuren sowohl direct aus dem Pyrrol durch Einführung von Kohlensäure, als auch aus den Homologen des Pyrrols durch Oxydation mit schmelzendem Kali erhalten. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass alle diese Reactionen an die Umwandlungen der aromatischen Phenole in die entsprechenden Carbonsäuren ausserordentlich erinnern. Pyrrolcarbonsäuren entstehen ferner auch bei der Oxydation der Pyrrylketone und der Pyrrylendiketone und zwar bilden sich zunächst die entsprechenden Ketonsäuren, welche sich oft durch weitere Oxydation mit schmelzendem Kali in die Carbonsäuren überführen lassen. Das Pyrrylmethylketon kann direkt, durch die Kalischmelze, zu α-Carbopyrrolsäure oxydirt werden (1). — Synthetisch bilden sich die Pyrrolcarbonsäuren durch mannigfaltige Umsetzung der schon wiederholt erwähnten γ-Diketone mit Ammoniak und primären Aminbasen; diese Vorgänge sind bereits im früheren Artikel näher dargelegt worden und sollen in dem vorliegenden an den betreffenden Stellen kurz erwähnt werden.

Die Pyrrolcarbonsäuren erinnern auch durch ihr Verhalten an die Carbonsäuren der aromatischen Phenole, in dem sie wie diese leicht Kohlensäure abspalten und die entsprechenden Pyrrole liefern. Die Benzolcarbonsäuren und die Thiophencarbonsäuren sind weit beständiger (1). — Bei der Behandlung mit Brom oder Salpetersäure erhält man in der Regel keine bromirte oder nitrirte Carbonsäuren, sondern die entsprechenden Pyrrolderivate, erstere können meistens nur indirekt aus ihren Estern oder Iminanhydriden, die beständiger sind, gewonnen werden.

Von den beiden möglichen Pyrrolmonocarbonsäuren ist die schon im früheren Artikel ausführlich beschriebene:

α-Carbopyrrolsäure die besser bekannte und diejenige, die sich aus dem Pyrrol am leichtesten bildet. Von ihren Derivaten sind hier noch die folgenden Nitro-α-carbopyrrolsäuren zu erwähnen, welche in Form ihrer Ester, bei der direkten Behandlung des α-Carbopyrrolsäuremethylesters mit Salpetersäure erhalten werden. Die freie Carbopyrrolsäure liefert dabei nur die Dinitropyrrole.

Die eine Mononitrocarbopyrrolsäure (48), $C_4H_2NO_2(\overset{\alpha}{COOH})NH$, bildet gelbe, ein Molekül Krystallwasser enthaltende Nadeln, welche wasserfrei bei 217° schmelzen. Ihr Methylester schmilzt bei 197° und hat keine sauren Eigenschaften. — Die andere Mononitrocarbopyrrolsäure (48) bildet ebenfalls gelbe, 1 Mol. Krystallwasser enthaltende Nadeln, die wasserfrei bei 161° schmelzen. Ihr Methylester schmilzt bei 179° und hat saure Eigenschaften. — Beide Säuren sind von der aus dem Dinitropyrocoll erhaltenen Nitrosäure verschieden. — Ausser den eben erwähnten bildet sich bei der Nitrirung des Carbopyrrolsäureesters auch der Methylester einer Dinitro-α-carbopyrrolsäure (48), welcher in gelbgefärbten, bei 115° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Die entsprechende freie Dinitrosäure ist nicht bekannt.

Das α-Acetylpyrrol kann sich in mannigfacher Weise mit Diketonen und Säureestern condensiren. Die hierher gehörigen Verbindungen, die im früheren Artikel fehlen, sollen an dieser Stelle nachgetragen werden.

Pyrroylbrenztraubensäureäthylester (88), $C_4H_3NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOC_2H_5$, entsteht aus α-Acetylpyrrol und Oxalester in Gegenwart von Natriumäthylat. Lichtgelbe, bei 123° schmelzende Blättchen. Mit Ammoniak oder Alkalicarbonat liefert er das entsprechende

Iminanhydrid, $C_8H_5NO_3$, welches gelbe, bei 250° sich zersetzende Nadeln darstellt. Mit o-Phenylendiamin liefert es ein nach der Formel $C_{14}H_9N_3O$ zusammengesetztes, rothgelbes, krystallinisches Condensationsprodukt. Mit Anilin entsteht das

Anilpyrroylbrenztraubensäureanhydrid (88), $C_8H_5NO_2(NC_6H_5)$, welches braune, metallglänzende, bei 218° schmelzende Blätter bildet. Daraus lässt sich durch Verseifung die entsprechende

Anilpyrroylbrenztraubensäure (88), $C_4H_3NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(NC_6H_5)COOH$, erhalten, welche in orangegelben Nadeln auftritt, die bei 179° unter Zersetzung schmelzen; der

Aethylester, $C_4H_3NH \cdot CO \cdot CH_2C(NC_6H_5)COOC_2H_5$ (88), entsteht direkt aus dem obenerwähnten Pyrroylbrenztraubenester und Anilin. Lichtgelbe, bei 115° schmelzende Nadeln.

Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf den Pyrroylbrenztraubenester entsteht ein Oximanhydrid, $C_{10}H_{10}N_2O_3$, welches wahrscheinlich als ein Isoxazolderivat zu betrachten ist. Es bildet farblose, bei 123—124° schmelzende Nadeln. Daraus lässt sich durch Verseifung die entsprechende Säure $C_8H_6N_2O_3$ gewinnen, welche in weissen, bei 279° schmelzenden Nadeln krystallisirt (88).

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Pyrroylbrenztraubensäureester bildet sich der

Phenylpyrrylpyrrazolcarbonsäureester, $C_3HN_2(C_6H_5)(C_4H_3NH) \cdot COOC_2H_5$, weisse, bei 168° schmelzende Krystalle, dessen freie

Phenylpyrrylpyrrazolcarbonsäure, $C_3HN_2(C_6H_5)(C_4H_3NH)COOH$, bei 215° schmelzende, weisse Nadeln darstellt (88).

Bei der Condensation des α-Acetylpyrrols mit Benzil entsteht eine Verbindung, die als

Pyrryldiphenylcrotolacton, $C_4HO_2(C_4H_3NH)(C_6H_5)_2$, aufzufassen ist. Sie bildet gelbe, bei 184° schmelzende Blättchen, welche beim Kochen mit Kalilauge die

α-Diphenyl-β-pyrroylpropionsäure, $C_4HNH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot COOH$, liefern. Weisse, bei 216° unter Zersetzung schmelzende Krystalle (89).

Die schon im früheren Artikel beschriebene:

αα'-Acetylpyrrolcarbonsäure (Pseudoacetylcarbopyrrolsäure), $C_4H_2\overset{\alpha'}{(COCH_3)}\overset{\alpha}{(COOH)}NH$, liefert bei der Destillation ihres Kaliumsalzes über kohlensaurem Kali das Pyrrylmethylketon und giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die αα'-Carbopyrrylglyoxylsäure (49). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht direkt das Iminanhydrid:

Diacetylpyrokoll, $\begin{array}{l} N \cdot C_4H_2\overset{\alpha'}{(COCH_3)}\overset{\alpha}{CO} \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CO \cdot C_4H_2\overset{\alpha'}{(COCH_3)}\underset{\alpha}{N} \end{array}$ (50, 51), dessen Formel durch Bestimmung des Molekulargewichts nach der Raoult'schen Methode in Naphtalinlösung bestätigt wurde. Feine, gelbe, bei 250° schmelzende Nadeln. Liefert bei der Verseifung sowohl mit wässerigem, als auch mit alkoholischem Kali die α-Acetylcarbopyrrolsäure (50).

Bibrom-αα'-acetylpyrrolcarbonsäuremethylester, $C_4\overset{\beta\beta'}{Br_2}\overset{\alpha'}{(COCH_3)}\overset{\alpha}{(COOCH_3)}NH$, entsteht beim Behandeln der wässrigen Lösung des Acetylpyrrolcarbonsäuremethylesters mit Bromdämpfen. Liefert mit Salpetersäure, ebenso wie der Bibrompyrrol-αα'-dicarbonsäuredimethylester, kein Bibrommaleïnimid, sondern zwei nicht näher untersuchte krystallisirte Körper (14).

Eine mit der schon im früheren Artikel beschriebenen

β-Carbopyrrolsäure wahrscheinlich identische Pyrrolcarbonsäure entsteht bei der Oxydation des Isopropylpyrrols mit schmelzendem Kali. Sie schmilzt bei 166°. Ihr Methylester bildet lange, seidenglänzende, bei 129° schmelzende Nadeln oder Blättchen (35).

Wie das Pyrrylmethylketon bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die schon beschriebene Pyrrylcarbonsäure oder Pyrrylglyoxylsäure liefert, giebt das ν-Methylpyrrylmethylketon in gleicher Weise die:

ν-Methylpyrrylglyoxylsäure, $C_4H_3\overset{\alpha}{(COCOOH)}N\overset{\nu}{CH_3}$, welche in lichtgelben, bei 141—142·5° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln krystallisirt. Ihr Silbersalz, $C_4H_3(COCOOAg)NCH_3$, ist ein weisser Niederschlag (22). Die

ν-Methylbibrompyrrylglyoxylsäure, $C_4H\overset{\beta\beta'}{Br_2}\overset{\alpha}{(COCOOH)}N\overset{\nu}{CH_3}$, entsteht auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Brom und bildet schwefelgelbe, kleine, bei 160° unter Zersetzung schmelzende Prismen, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure Bibrommaleïnmethylimid liefern. Daraus folgt die α-Stellung der Acetylgruppe in dem ν-Methylpyrrylmethylketon, $(C_4H_3(COCH_3) \cdot NCH_3)$, und der Glyoxylgruppe in der daraus entstehenden Ketonsäure (22).

αα'-Carbopyrrylglyoxylsäure, $C_4H_2\overset{\alpha}{(COOH)}\overset{\alpha'}{(COCOOH)}NH$ (49), entsteht durch Oxydation der α'-Acetyl-α-carbopyrrolsäure und des αα'-Diacetylpyrrols mit Kaliumpermanganat. Gelbe Krystallkrusten, die schwierig rein darzustellen sind. Ihr Silbersalz ist ein gelber Niederschlag und giebt mit Jodmethyl den

Dimethylester, $(C_4H_2COOCH_3)(COCOOCH_3)NH$, welcher in langen, gefiederten, farblosen, bei 144—145° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Löslichkeit in Benzol 0·63—0·64 g bei 22° (49).

ν-Methylcarbopyrrylglyoxylsäure, $C_4H_2(COOH)(COCOOH)NCH_3$, entsteht durch Oxydation des ν-Methyldiacetylpyrrols mit Kaliumpermanganat. Gelbe, sich bei 155—160° zersetzende Krystallkrusten. Das Silbersalz, $C_8H_5NO_5Ag_2$, ist ein gelblicher Niederschlag (52).

Der Dimethylester, $C_4H_2(COOCH_3)(COCOOCH_3)NCH_3$, bildet farblose, bei 133—136° schmelzende Nädelchen (52).

Pyrroldicarbonsäure, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{CO}OH)_2NH$, entsteht bei der Oxydation der obengenannten Carbopyrrylglyoxylsäure mit schmelzendem Kali. Weisse Krystallkrusten oder kugelförmig gruppirte Nadeln. Zersetzt sich gegen 260°, ohne zu schmelzen; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar. Das Baryumsalz bildet farblose, glänzende Nadeln; das Silbersalz, $C_6H_3Ag_2NO_4$, ist ein weisser, käsiger Niederschlag (49).

Dimethylester, $C_4H_2(COOCH_3)_2NH$, aus dem Silbersalz mit Jodmethyl in ätherischer Lösung. Lange, bei 132° schmelzende Nadeln (49).

Methylestersäure, $C_4H_2(COOH)(COOCH_3)NH$, bildet sich neben dem Dimethylester, von diesem durch Soda trennbar. Krystalle, die bei 243° schmelzen (14).

Diäthylester, $C_4H_2(COOC_2H_5)_2NH$ (49). Lange, farblose, bei 82° schmelzende Nadeln.

Bibrompyrroldicarbonsäure, $C_4Br_2(COOH)_2NH$. Aus ihrem Dimethylester. Löst sich in kalter Salpetersäure unter Bildung von ββ'-Bibrom-αα'-dinitropyrrol, welches leicht in Bibrommaleïnimid übergeführt werden kann. — Daher sind in dieser und in der Pyrroldicarbonsäure die Carboxyle in den α-Stellungen enthalten (14).

Dimethylester, $C_4Br_2(COOCH_3)_2NH$ (14). Durch Behandeln der wässrigen Lösung des Pyrroldicarbonsäuredimethylesters mit Bromdämpfen. Lange, weisse, bei 222° schmelzende Nadeln. Löst sich in kalter, rauchender Salpetersäure unter Bildung eines Körpers der Formel $C_4H_4BrNO_4$, welcher bei 168—171° unter Zersetzung schmilzt.

Im Folgenden sind diejenigen

Homologen der Pyrrolcarbonsäuren

zusammengestellt, die synthetisch fast ausschliesslich aus γ-Diketonen erhalten wurden und im früheren Artikel fehlen.

αα'-Dimethylpyrrylmetabenzoësäure, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{C}H_3)_2NC_6H_4\overset{v}{C}OOH$. Aus m-Amidobenzoësäure und Acetonylaceton. Kleine, derbe, bei 134—135° schmelzende Krystalle (36).

Die folgenden Säuren sind alle aus ihren Aethylestern dargestellt worden, welche sich durch Einwirkung von Aminbasen oder Amidokörpern auf den Acetophenonacetessigester gewinnen lassen. Die Reaction, die dabei stattfindet, ist schon im früheren Artikel erörtert worden.

α-Methyl-α'-phenyl-β-pyrrolcarbon-ν-essigsäure, $C_4H(\overset{\alpha}{C}H_3)(C_6\overset{\alpha'}{H}_5)(\overset{\beta}{CO}OH)NCH_2\overset{v}{C}OOH$. Aus ihrem Aethylester durch Kochen mit alkoholischem Kali. Kleine, weisse, bei 152° unter Kohlensäureentwicklung schmelzende Nadeln. Das Kaliumsalz bildet lange Nadeln. Das Silbersalz ist ein weisser, käsiger Niederschlag (47).

Der Monoäthylester, $C_4H(CH_3)(C_6H_5)(COOC_2H_5)NCH_2COOH$, entsteht aus Acetophenonacetessigester und Amidoessigsäure. Feine, weisse, bei 131° schmelzende Nadeln (47).

α-Methyl-α'-phenyl-β-pyrrolcarbon-ν-benzoësäure, $C_4H(\overset{\alpha}{C}H_3)(\overset{\alpha'}{C_6}H_5)(\overset{\beta}{CO}OH)N\cdot\overset{v}{C_6}H_4\cdot COOH$. Aus der Estersäure mit alkoholischem Kali. Farblose, drusenförmig gruppirte, bei 210° schmelzende Nadeln (47).

Aethylestersäure, $C_4H(CH_3)(C_6H_5)(COOC_2H_5)NC_6H_4COOH$, entsteht aus m-Amidobenzoësäure und Acetophenonacetessigester. Gelbe, feine, bei 160° schmelzende Nadeln (47).

v-Azobenzol-α-methyl-α'-phenylpyrrol-β-carbonsäure, $C_4H(\overset{\alpha}{CH_3})(\overset{\alpha'}{C_6H_5})(\overset{\beta}{CO}OH)N\cdot C_6H_4\cdot \overset{v}{N_2}\cdot C_6H_5$ (47). Aus ihrem Aethylester. Gelbrothe, bei 195° schmelzende Krystalle. Das Kaliumsalz bildet orangegelbe Blätter.

Aethylester, $C_4H(CH_3)(C_6H_5)(COOC_2H_5)N\cdot C_6H_4N_2C_6H_5$. Aus Acetophenonacetessigester und Amidoazobenzol. Tiefrothe, bei 123° schmelzende Krystalle (47).

v-Aethylen-α-dimethyl-α'-diphenyldipyrrol-β-dicarbonsäure, $C_4H(\overset{\alpha}{CH_3})(\overset{\alpha'}{C_6H_5})(\overset{\beta}{CO}OH)N\cdot \overset{v}{CH_2}\cdot CH_2\cdot N\cdot C_4H(\overset{\alpha}{CH_3})(\overset{\alpha'}{C_6H_5})(\overset{\beta}{CO}OH)$. Aus ihrem Diäthylester. Weisse, bei 181° schmelzende Flocken (47).

Diäthylester, $[C_4H(CH_3)(C_6H_5)(COOC_2H_5)N]_2C_2H_4$ (47). Aus Acetophenonacetessigester mit Aethylendiamin. Destillirbare, in prächtigen, schillernden Blättchen krystallisirende Masse. Schmp. 197°.

v-Metaphenylen-α-dimethyl-α'-diphenylpyrrol-β-dicarbonsäureäthylester, $C_4H(\overset{\alpha}{CH_3})(\overset{\alpha'}{C_6H_5})(\overset{\beta}{CO}OC_2H_5)\underset{1}{N}\cdot \overset{v}{C_6}H_4\cdot \underset{3}{N}\cdot C_4H(\overset{\alpha}{CH_3})(\overset{\alpha'}{C_6H_5})(\overset{\beta}{CO}OC_2H_5)$. Aus m-Phenylendiamin und Acetophenonacetessigester. Feine, weisse, bei 185° schmelzende Nadeln (47).

v-Paradiphenylen-α-dimethyl-α'-diphenylpyrrol-β-dicarbonsäureäthylester, $C_4H(\overset{\alpha}{CH_3})(\overset{\alpha'}{C_6H_5})(\overset{\beta}{CO}OC_2H_5)N\cdot C_6H_4\cdot \overset{v}{C_6}H_4\cdot NC_4H(\overset{\alpha}{CH_3})(\overset{\alpha'}{C_6H_5})(\overset{\beta}{CO}OC_2H_5)$. Aus Acetophenonacetessigester mit Benzidin. Feine, gelbliche, bei 178—179° schmelzende Nadeln (47).

Die folgenden Säuren lassen sich aus ihren Estern gewinnen, welch letztere durch Einwirkung von Ammoniak, Anilin, Toluidin, Xylidin, Naphtylamin, Phenylendiamin und o-Amidophenol auf Phenacylbenzoylessigester, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(COOC_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$, entstehen.

αα'-Diphenylpyrrol-β-carbonsäure, $C_4H(\overset{\alpha\alpha'}{C_6H_5})_2(\overset{\beta}{CO}OH)NH$. Aus ihrem Aethylester mit alkoholischem Kali. Das leicht zersetzliche Amid entsteht auch beim Uebergiesen von Phenacylbenzoylessigester mit alkoholischem Ammoniak. Orangegelbe, bei 216° schmelzende Nadeln (42).

Aethylester, $C_4H(C_6H_5)_2(COOC_2H_5)NH$. Entsteht aus dem Phenacylbenzoylessigester mit alkoholischem Ammon in der Kälte oder beim Kochen desselben mit Ammoniumacetat in Eisessiglösung. Weisse, bei 159° schmelzende Nadeln (42).

v-αα'-Triphenylpyrrol-β-carbonsäure, $C_4H(\overset{\alpha\alpha'}{C_6H_5})_2(COOH)N\overset{v}{C_6}H_5$. Aus ihrem Aethylester durch Verseifung mit alkoholischem Kali. Weisse, kugelförmig gruppirte Nadeln, die bei 273° schmelzen (42).

Aethylester, $C_4H(C_6H_5)_2(COOC_2H_5)NC_6H_5$. Aus Phenacylbenzoylessigester durch Kochen mit Anilin in Eisessiglösung. Hellgelbe, bei 169—170° schmelzende Nadeln (42).

v-Orthotolyl-αα'-diphenylpyrrolcarbonsäure, $C_4H(\overset{\alpha\alpha'}{C_6H_5})_2(COOH)\underset{1}{N}\cdot \overset{v}{C_6}H_4\cdot \underset{2}{CH_3}$. Aus ihrem Aethylester mit alkoholischem Kali. Feine, weisse Schüppchen. Schmp. 226—227° (85).

Aethylester, $C_4H(C_6H_5)_2(COOC_2H_5)N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus Phenacylbenzoylessigester mit Toluidin in Eissessiglösung. Weisse, bei 134—135° schmelzende Nadeln (85).

v-Paratolyl-αα'-diphenylpyrrolcarbonsäure, $C_4H(\overset{\alpha\alpha'}{C_6H_5})_2(COOH)\overset{v}{N} \cdot \underset{1}{C_6H_4}\underset{4}{CH_3}$. Aus ihrem Aethylester. Kleine, weisse, bei 205—206° schmelzende Blättchen (85).

Aethylester, $C_4H(C_6H_5)_2(COOC_2H_5)N \cdot C_6H_4CH_3$. Aus Phenacylbenzoylessigester mit Paratoluidin. Weisse, bei 145° schmelzende Nadeln (85).

v-Metaxylyl-αα'-diphenylpyrrolcarbonsäure, $C_4H(\overset{\alpha\alpha'}{C_6H_5})_2(COOH)\overset{v}{N} \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Aus ihrem Aethylester. Weisse, bei 253—254° schmelzende, unzersetzt sublimirbare Nadeln (85).

Aethylester, $C_4H(C_6H_5)_2(COOC_2H_5)N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Aus Phenacylbenzoylessigester mit m-Xylidin. Dickes, nicht erstarrendes Oel (85).

v-α-Naphthyl-αα'-diphenylpyrrolcarbonsäure, $C_4H(\overset{\alpha\alpha'}{C_6H_5})_2(CO\overset{\beta}{O}H)\overset{v}{N}\underset{\alpha}{C_{10}}H_7$. Aus ihrem Ester. Kleine, weisse Blättchen, welche bei 271—272° schmelzen (85).

Aethylester, $C_4H(C_6H_5)_2(COOH)NC_{10}H_7$. Aus Phenacylbenzoylessigester mit α-Naphtylamin. Weisse Nadeln oder Blättchen, die bei 181—182° schmelzen (85).

v-β-Naphtyl-αα'-diphenylpyrrolcarbonsäure, $C_4H(\overset{\alpha\alpha'}{C_6H_5})_2(CO\overset{\beta}{O}H)\overset{v}{N} \cdot \underset{\beta}{C_{10}}H_7$. Aus ihrem Aethylester. Weisse, glänzende, bei 350° schmelzende und unzersetzt sublimirende Blättchen (85).

Aethylester, $C_4H(C_6H_5)_2(COOC_2H_5)N \cdot C_{10}C_7$. Aus Phenacylbenzoylessigester mit β-Naphtylamin. Bei 181—182° schmelzende, büschelförmige Nadeln (85).

v-Paraphenylen-αα'-tetraphenyldipyrroldicarbonsäure, $[C_4H(\overset{\alpha\alpha'}{C_6H_5})_2(CO\overset{\beta}{O}H)\overset{v}{N}]_2C_6H_4$. Aus ihrem Ester. Kleine Krystallkörner, die über 300° schmelzen (85).

Aethylester, $[C_4H(C_6H_5)_2(COOC_2H_5)N]_2C_6H_4$. Aus Phenacylbenzoylessigester mit p-Phenylendiamin. Lichtgelbe Schüppchen, die bei 249—250° schmelzen.

v-Orthooxyphenyl-αα'-diphenylpyrrolcarbonsäure, $C_4H(\overset{\alpha\alpha'}{C_6H_5})_2 CO\overset{\beta}{O}H)\overset{v}{N} \cdot \underset{1}{C_6H_4} \cdot \underset{2}{OH}$. Aus ihrem Aethylester. Bei 244—245° schmelzende, unzersetzt sublimirbare Nadeln.

Aethylester, $C_4H(C_6H_5)_2(COOC_2H_5)N \cdot C_6H_4OH$. Aus Phenacylbenzoylessigester mit Orthoamidophenol. Sägeförmig gruppirte Prismen, die bei 158 bis 159° schmelzen.

Pyrrol-αα'-dibenzoësäure, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{C_6H_4} \cdot COOH)_2NH$. Diese und die folgenden Pyrroldibenzoësäuren sind alle aus der Aethylendibenzoyldicarbonsäure, $\underset{2}{COOH} \cdot \underset{1}{C_6H_4} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot \underset{1}{C_6H_4} \cdot \underset{2}{COOH}$, durch Einwirkung von Ammoniak oder Aminbasen erhalten worden. Feine, gelbe, concentrisch gruppirte

Nadeln, die bei 230—232° schmelzen. Das Nitrosoderivat, $C_4H_2(C_6H_4COOH)_2$ $N \cdot NO$, entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in die in Eisessig suspendirte Säure. Kleine, rhombische, bei 210° schmelzende Tafeln (53).

v-Methylpyrrol-αα'-dibenzoësäure, $C_4H_2(C_6H_4\overset{\alpha\alpha'}{C}OOH)_2N \cdot CH_3$. Aus der Aethylendibenzoylcarbonsäure mit Methylamin. Gelbe, bei 231° schmelzende Blättchen (41).

v-Aethylpyrrol-αα'-dibenzoësäure, $C_4H_2(C_6H_4\overset{\alpha\alpha'}{C}OOH)_2N \cdot C_2H_5$. Aus der Aethylendibenzoyldicarbonsäure mit Aethylaminlösung bei 100°. Hellgelbe, bei 220° schmelzende Blättchen. Giebt ein Silbersalz, $C_{20}H_{15}Ag_2NO_4$ (41).

v-Phenylpyrrol-αα'-dibenzoësäure, $C_4H_2(C_6\overset{\alpha\alpha'}{H_4}COOH)_2N \cdot C_6H_5$. Aus der Aethylendibenzoyldicarbonsäure mit Anilin. Schmilzt bei 295°. Das Silbersalz, $C_{24}H_{15}Ag_2NO_4$, ist ein voluminöser Niederschlag (41).

Diäthylester, $C_{24}H_{15}(C_2H_5)_2NO_4$ (41). Aus dem Silbersalz mit Jodäthyl. Glänzende, bei 122° schmelzende Nadeln.

v-Paratolylpyrrol-αα'-dibenzoësäure, $C_4H_2(C_6H_4\overset{\alpha\alpha'}{C}OOH)_2\underset{1}{\overset{v}{N}} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{4}{C}H_3$. Aus Aethylendibenzoyldicarbonsäure mit p-Toluidin. Gelbe, bei 253° schmelzende Nadeln (41).

Die Ester der folgenden Pyrrolcarbonsäuren sind alle aus dem Diacetylbernsteinsäurediäthylester durch Umsetzung mit Aminen oder mit Amidokörpern erhalten worden. Der Verlauf der Reaction ist schon im früheren Artikel dargelegt worden, im Folgenden sollen nur die dort fehlenden Säuren nachgetragen werden.

αα'-Dimethyl-v-oxypyrroldicarbonsäurediäthylester, $C_4(\overset{\alpha\alpha'}{C}H_3)_2$ $(COO\overset{\beta\beta'}{C}_2H_5)_2N \cdot OH$. Aus dem Diacetbernsteinsäureester durch Erhitzen in essigsaurer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat. Bei 98—100° schmelzende Krystalle; giebt mit concentrirter Kalilauge das Kalisalz $C_{12}H_{16}NO_5K$ (37, 38).

αα'-Dimethyl-v-oxypyrroldicarbonestersäure, $C_4(\overset{\alpha\alpha'}{C}H_3)_2(COO\overset{\beta'}{C}_2H_5)$ $(CO\overset{\beta}{O}H)N \cdot OH$, entsteht beim Kochen des Diäthylesters mit alkoholischem Kali. Bei 185° sich zersetzende Krystalle (38).

Die freie Dicarbonsäure ist nicht bekannt; der Diäthylester zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in das Natronsalz der

αα'-Dimethyl-v-oxypyrrolmonocarbonsäure, $C_4H(\overset{\alpha\alpha'}{C}H_3)_2(CO\overset{\beta}{O}H)NOH$, welche auch aus ihrem Ester erhältlich ist. Bei 138° schmelzende Krystalle (38).

αα'-Dimethyl-v-oxypyrrolmonocarbonsäureäthylester, $C_4H(\overset{\alpha\alpha'}{C}H_3)_2$ $(COO\overset{\beta}{C}_2H_5)NH$. Entsteht beim Erhitzen der Dicarbonestersäure auf 190°. Dickes, schweres, nicht destillirbares Oel (38).

αα'-Dimethyl-v-(α)-naphtylpyrroldicarbonsäure, $C_4(\overset{\alpha\alpha'}{C}H_3)_2(C\overset{\beta\beta'}{O}OH)_2$ $\overset{v}{N} \cdot \underset{\alpha}{C_{10}}H_7$. Aus ihrem Diäthylester. Lange, bei 244° sich zersetzende Nadeln (36).

Diäthylester, $C_{18}H_{13}(C_2H_5)_2NO_4$, entsteht aus Diacetbernsteinsäureester mit α-Naphtylamin. Bei 91—92° schmelzende Krystalle (36).

αα'-Dimethyl-v-phenylamidopyrroldicarbonsäure, $C_4(\overset{\alpha\alpha'}{C}H_3)_2(C\overset{\beta\beta'}{O}OH)_2$ $N \cdot \overset{v}{N}HC_6H_5$. Aus dem Diäthylester erhaltene, bei 220° sich zersetzende Nadeln (36).

Diäthylester, $C_{14}H_{12}N_2O_4(C_2H_5)_2$, aus Diacetbernsteinsäureester mit Phenylhydrazin. Bei 127° schmelzende Prismen (36).

αα'-Dimethyl-v-methylphenylpyrroldicarbonsäure, $C_4\overset{\alpha\alpha'}{(CH_3)_2}\overset{\beta\beta'}{(COOH)_2}\overset{v}{N\cdot NCH_3}C_6H_5$. Prismatische, bei 231° sich zersetzende Nadeln. Das Kalisalz, $C_{15}H_{14}K_2N_2O_4$, ist ein mikrokrystallinisches Pulver. Das saure Silbersalz, $C_{15}H_{15}AgN_2O_4$, ist ein weisser, flockiger Niederschlag (36).

Diäthylester, $C_{15}H_{14}N_2O_4(C_2H_5)_2$. Aus Diacetbernsteinsäureester und Methylphenylhydrazin. Nicht erstarrendes, schweres Oel (36).

αα'-Dimethylpyrroldicarbon-v-essigsäure, $C_4\overset{\alpha\alpha'}{(CH_3)_2}\overset{\beta\beta'}{(COOH)_2}NCH_2COOH$. Aus dem Diäthylester mit alkoholischem Kali. Zerfällt bei 214° in Kohlensäure und ein Oel, das vielleicht als Dimethylpyrrolessigsäure, $C_4H_2\overset{\alpha\alpha'}{(CH_3)_2}\overset{v}{NCH_2COOH}$, zu betrachten ist. Das Kaliumsalz, $C_{10}H_8K_3NO_6$, ist ein mikrokrystallinisches Pulver (36).

αα'-Dimethylpyrroldicarbonsäureester-v-essigsäure, $C_4(CH_3)_2(COOC_2H_5)_2NCH_2\cdot COOH$. Aus Diacetbernsteinsäureester mit Amidoessigsäure. Bei 169° schmelzende Tafeln. Bildet das Bleisalz $(C_{14}H_{18}NO_6)_2Pb$ (36).

αα'-Dimethyl-v-metamidotolylpyrroldicarbonsäure, $C_4\overset{\alpha\alpha'}{(CH_3)_2}\overset{\beta\beta'}{(COOH)_2}\overset{v}{N}\cdot \underset{1}{C_6H_3}\cdot\underset{1}{NH_2}\cdot\underset{3}{CH_3}$. Gelbe, 2 Mol. Wasser enthaltende Blätter, die sich bei 203° zersetzen (36).

Diäthylester, $C_{15}H_{14}N_2O_4(C_2H_5)_2$. Aus Diacetbernsteinsäureester und m-Toluylendiamin in äquivalenten Mengen. Bei 134° schmelzende Prismen (36).

Bei Anwendung eines Ueberschusses von Diacetbernsteinsäureester bildet sich der Tetraäthylester der

v-Toluylen-αα'-tetramethyldipyrroltetracarbonsäure, $C_4\overset{\alpha\alpha'}{(CH_3)_2}\overset{\beta\beta'}{(COOH)_2}\overset{v}{N}\cdot C_6H_3CH_3\underset{4\ 3}{N}\cdot C_4\overset{\alpha\alpha'}{(CH_3)_2}\overset{\beta\beta'}{(COOH)_2}$. Aus ihrem Diäthylester. Bei 247—248° sich zersetzende Krystalle. Das Kaliumsalz, $C_{23}H_{18}K_4N_2O_8$, ist ein weisses Krystallpulver (36).

Der Tetraäthylester, $C_{23}H_{18}(C_2H_5)_4N_2O_8$, ist eine dicke, blaufluorescirende Flüssigkeit (36).

An dieser Stelle sei noch der direkten synthetischen Bildung des αα'-Dimethylpyrrolcarbonsäureesters, $C_4H\overset{\alpha\alpha'}{(CH_3)_2}(COOC_2H_5)NH$, aus Chloraceton und Acetessigester in Gegenwart von Ammoniak gedacht (87); dieser Ester wurde schon im früheren Artikel (pag. 251) beschrieben und ist hier nur seine neue Darstellungsmethode angeführt.

Zum Schlusse sind im Folgenden die Abkömmlinge der unsymmetrischen (meta-) Dimethylpyrroldicarbonsäure zusammengestellt, welche nach dem Erscheinen des früheren Artikels veröffentlicht wurden. Der Dimethylester dieser Säure entsteht bei der Reduction eines Gemenges gleicher Moleküle Acetessigesters und Nitrosoacetessigesters mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung.

Zur Ausführung dieser Reaction werden 7 Thle. Acetessigester mit 2 Thln. (der einem halben Molekül entsprechende Menge) Natriumnitrit in essigsaurer Lösung in der Kälte versetzt und werden hierauf in die äquivalente Mengen Acetessigester und Nitrosoacetessigester enthaltende Flüssigkeit langsam 25 Thle. Zinkstaub eingetragen. Die Reaction wird schliesslich durch Aufkochen zu Ende

geführt, und die abfiltrirte Lösung giebt beim Erkalten und Verdünnen mit Wasser den Ester in Form von weissen, feinen, verfilzten Nadeln.

Der Metadimethylpyrroldicarbonsäureester entsteht dabei nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5\cdot CH_2 \\ | \\ CO \\ / \\ CH_3 \end{array} + \begin{array}{c} CO\cdot CH_3 \\ | \\ CNOH \\ \diagdown \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2H_2 =$$

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5\cdot C \text{——} C\cdot CH_3 \\ \| \qquad \| \\ C \qquad C \\ CH_3 \diagup\diagdown NH \diagup\diagdown COOC_2H_5 \end{array} + 2H_2O,$$

deren Richtigkeit dadurch bewiesen wird, dass man beim Reduciren eines Gemenges von Acetessiganilid und Nitrosoacetessigester oder eines solchen von Acetessigester und Nitrosoacetessiganilid zwei verschiedene Metadimethylpyrroldicarbonsäureanilidester erhält. Im ersten Falle bildet sich der Ester $C_4\overset{\alpha\beta'}{(CH_3)_2}$ $(COO\overset{\alpha'}{C}_2H_5)(CO\overset{\beta}{N}HC_6H_5)NH$, im zweiten die damit isomere Verbindung $C_4(\overset{\alpha\beta'}{CH_3})_2(CO\overset{\alpha'}{N}HC_6H_5)(COO\overset{\beta}{C}_2H_5)NH$ (54).

Die Metadimethylpyrroldicarbonsäure und ihr Diäthylester sind schon im früheren Artikel beschrieben worden. Der Monoäthylester oder die

$\alpha\beta'$-Dimethylpyrroldicarbonestersäure kann in zwei verschiedenen isomeren Formen bestehen, indessen ist bloss eine davon mit Sicherheit bekannt, und zwar der

$\alpha\beta'$-Dimethylpyrroldicarbonsäure-β-monoäthylester (54), $C_4(\overset{\alpha\beta'}{CH_3})_2(C\overset{\alpha'}{O}OH)(COO\overset{\beta}{C}_2H_5)NH$, welcher aus dem Diäthylester durch Kochen mit alkoholischem Kali gebildet wird. Seine Constitution folgt aus seinem weiter unten zu besprechenden Verhalten gegen Essigsäureanhydrid. Er bildet weisse Krystalldrusen, die bei 202° in Kohlensäure und $\alpha\beta'$-Dimethylpyrrol-β-monocarbonsäureäthylester zerfallen. Blei- und Silbersalz sind weisse amorphe Niederschläge.

$\alpha\beta'$-Dimethylpyrroldicarbonsäure-β-anilid-α'-äthylester, $C_4(\overset{\alpha\beta'}{CH_3})_2$ $(COO\overset{\alpha'}{C}_2H_5)(CO\overset{\beta}{N}H(C_6H_5)NH$, schmilzt bei 216° und giebt durch Verseifung die entsprechende, bei 198° sich zersetzende Anilidsäure, welche beim Erhitzen für sich oder mit verdünnter Schwefelsäure in $\alpha\beta'$-Dimethylpyrrol-β-carbonsäureanilid, $C_4(\overset{\alpha\beta'}{CH_3})_2H(CO\overset{\beta}{N}HC_6H_5)NH$ und Kohlensäure zerfällt (54).

$\alpha\beta'$-Dimethylpyrroldicarbonsäure-α'-anilid-β-äthylester, $C_4(\overset{\alpha\beta'}{CH_3})_2$ $(COO\overset{\beta}{C}_2H_5)(CO\overset{\alpha'}{N}HC_6H_5)NH$, ist eine feste, bei 180° schmelzende, in farblosen Nädelchen krystallisirende Verbindung (54).

$\alpha\beta'$-Dimethylpyrroldicarbonsäuredianilid, $C_4(\overset{\alpha\beta'}{CH_3})_2(CO\overset{\alpha'\beta}{N}HC_6H_5)NH$, entsteht durch Reduction eines äquimolekularen Gemenges von Acetessiganilid und Nitrosoacetessiganilid. Feine, bei ca. 255° schmelzende Nadeln (54).

$\alpha\beta'$-Dimethyl-α'-acetylpyrrol-β-carbonsäure, $C_4(\overset{\alpha\beta'}{CH_3})_2(CO\overset{\alpha'}{C}H_3)$ $(CO\overset{\beta}{O}H)NH$. Ihr Aethylester entsteht beim Erhitzen der oben erwähnten

Metadimethylpyrroldicarbonestersäure mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 200°; beim einfachen Kochen damit bildet sich der weiter unten beschriebene Iminanhydridester. Kleine Krystallwarzen, die bei 152—158° in Kohlensäure und Metadimethylpyrrol zerfallen (32).

Aethylester, $C_9H_{10}NO_3 \cdot CH_3$ (32), bildet lange, bei 142—143° schmelzende Nadeln.

α β'-Dimethylpyrroldicarboniminanhydridsäure,

$$\begin{array}{l} N \cdot C_4(\overset{\alpha\beta'}{CH_3})_2(CO\overset{\beta}{O}H)\overset{\alpha'}{C}O \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \underset{\alpha}{C}O \cdot C_4(\underset{\alpha\beta'}{CH_3})_2(CO\underset{\beta}{O}H)N \end{array}$$

(32). Entsteht, neben etwas Metadimethyl-α-acetylpyrrol, beim Kochen der Metapyrroldicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid. Feines, weisses Pulver, welches beim Erhitzen auf 350° sich unter Bildung von etwas Metadimethylpyrrol und von Tetramethylpyrocoll (Schmp. 272—272·5°) zersetzt. — Das Silbersalz, $(C_{16}H_{12}N_2O_6Ag_2)$, ist ein gelblicher Niederschlag, das Magnesiumsalz, $(C_{16}H_{12}N_2O_6Mg)$, krystallisirt in glänzenden Nadeln. Der

Diäthylester entsteht beim Kochen der oben beschriebenen m-Dimethylpyrroldicarbonestersäure mit Essigsäureanhydrid und bildet weisse, bei 270° schmelzende Nadeln (32).

Metatetramethylpyrocoll (Iminanhydrid der Metadimethyl-α-carbopyrrolsäure), $\begin{array}{l} N \cdot C_4H(\overset{\alpha\beta'}{CH_3})_2\overset{\alpha'}{C}O \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \underset{\alpha'}{C}O \cdot C_4H(\underset{\alpha\beta'}{CH_3})_2N \end{array}$ (32, 55), bildet sich neben αβ'-Dimethylpyrrol beim Erhitzen der oben beschriebenen Metadimethylpyrroldicarboniminanhydridsäure auf 350°, oder besser bei der Destillation ihres Silber- oder Kupfersalzes im Kohlensäurestrom. Gelbe Nadeln oder rhombische Prismen, die bei 272—272·5° schmelzen. Die obige Formel wurde durch die Molekulargewichtsbestimmung nach RAOULT in Naphtalinlösung festgestellt. Wird von wässerigem Kali nicht angegriffen, von kochendem alkoholischem Kali dagegen leicht in die

Metatetramethylpyrroylpyrrolmonocarbonsäure,

$$\begin{array}{l} N \cdot C_4H(\overset{\alpha\beta'}{CH_3})_2 \cdot CO\overset{\alpha'}{O}H \\ | \\ \underset{\alpha'}{C}O \cdot C_4H(\underset{\alpha\beta'}{CH_3})_2NH \end{array}$$

übergeführt (55). Die Verseifung erfolgt also nur zur Hälfte und die entstandene Säure muss als ein Derivat des Pyrroylpyrrols angesehen werden. Weisses, gegen 145° sich zersetzendes Pulver. — Ihre Salze zerfallen beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung sehr leicht unter Bildung von Tetramethylpyrocoll. Das Baryumsalz, $(C_{14}H_{15}N_2O_3)_2Ba$, bildet rhombische Tafeln. Ihr

Methylester, $C_{14}H_{15}N_2O_3(CH_3)$, entsteht aus dem Silbersalz und Jodmethyl und bildet bei 163—165° schmelzende, farblose, monokline Krystalle. Beim weiteren Erhitzen liefert er Tetramethylpyrocoll (55).

Beim Kochen der Tetramethylpyrroylpyrrolmonocarbonsäure mit 20proc. wässeriger Kalilauge erfolgt vollkommene Spaltung und es entsteht das Kalisalz der dem Tetramethylpyrocoll entsprechenden

Metadimethylpyrrol-α-monocarbonsäure, $C_4H(\overset{\alpha\beta'}{CH_3})_2(CO\overset{\alpha'}{O}H)NH$ (55). Weisses, bei 137° unter Zersetzung schmelzendes Pulver. Giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid m-Dimethylacetylpyrrol und etwas Tetramethylpyrocoll.

Mit dieser Metadimethylcarbopyrrolsäure isomer ist die

αβ'-Dimethylpyrrol-β-monocarbonsäure, $C_4H\overset{\alpha\beta'}{(CH_3)_2}\overset{\beta}{(COOH)}NH$, deren Aethylester beim Erhitzen der oben erwähnten Metadimethylpyrroldicarbonestersäure, $(C_4\overset{\alpha\beta'}{(CH_3)_2}\overset{\alpha'}{(COOH)}\overset{\beta}{(COOC_2H_5)}NH$, entsteht. Schmilzt unter Zersetzung bei 183° und liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Metadimethylacetylpyrrol, aber kein Tetramethylpyrocoll (54, 55).

Aethylester, $C_7H_8NO_2 \cdot C_2H_5$, bildet eine bei 75—76° schmelzende Krystallmasse. Siedep. 291° (corr.) (54).

Metadimethylpyrrol-β-carbonsäureanilid, $C_4H\overset{\alpha\beta'}{(CH_3)_2}\overset{\beta}{(CONHC_6H_5)}NH$, ist eine amorphe, bei 80° schmelzende, undestillirbare Verbindung, welche beim Erhitzen der oben erwähnten Metadimethylpyrroldicarbon-β-anilid-α'-säure, $C_4\overset{\alpha\beta'}{(CH_3)_2}\overset{\alpha'}{(COOH)}\overset{\beta}{(CONHC_6H_5)}NH$, für sich oder mit verdünnter Schwefelsäure entsteht (54).

Wasserstoffadditionsprodukte der Pyrrole.

Seit dem Erscheinen des früheren Artikels sind zu den schon beschriebenen einige neue Derivate des Pyrrolins und des Pyrrolidins bekannt geworden, welche im Folgenden nachgetragen werden.

Das Pyrrolin bildet ein in gelben, bei 152° schmelzenden Prismen krystallisirendes Chloroaurat, $C_4H_7N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (56), und ein bei 156° schmelzendes, in gelben Nadeln oder rhombischen Prismen krystallisirendes Pikrat, $C_4H_7NC_6H_2(NO_2)_3OH$.

Das Benzoylpyrrolin, $C_4H_6NCOC_6H_5$ (56), entsteht aus Pyrrolinchlorhydrat und Benzoylchlorid beim Erhitzen im Rohr auf 110°. Dicke, bei 160 bis 161° unter 2 Millim. Druck siedende Flüssigkeit.

Das Benzylpyrrolin, $C_4H_6NCH_2C_6H_5$ (56), entsteht, neben anderen nicht näher untersuchten Substanzen, bei der Behandlung des Pyrrolins mit Benzylchlorid. Gelbliche, gegen 150° siedende Flüssigkeit. Das Chloroaurat, $(C_4H_6NCH_2C_6H_5 \cdot HCl \cdot AuCl_3)$, bildet gelbe, bei 111° schmelzende Nadeln.

In neuerer Zeit sind ferner aus dem Hippursäureäthylester einige Verbindungen dargestellt worden, welche vielleicht als Pyrrolinabkömmlinge zu betrachten sind. Durch Erhitzen von Hippursäureester mit Natriumalkoholat auf 160—170° entsteht neben dem Natriumsalz des Dibenzdiamidodioxytetrols (71) das Natriumsalz einer Verbindung, welche als Benzoyltrioxybenzamidopyrrolin aufgefasst werden kann (72).

Diese Verbindung,
$$\begin{array}{l} COH-CHNH(COC_6H_5) \\ \| \qquad\quad | \\ CH \quad\; C(OH)_2 \\ \quad \searrow \swarrow \\ \quad N(COC_6H_5) \end{array}$$
, schmilzt bei 153·5—158·5° und giebt beim Erhitzen für sich auf 140—150° neben Benzoësäure das

α-Oxy-β-benzamido-β'-oxypyrrolin (Dioxybenzamidopyrrolin) (73, 72),
$$\begin{array}{l} COH-CHNH(COC_6H_5) \\ \| \qquad\quad | \\ CH \quad\; C(OH) \\ \quad \searrow N \swarrow \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} COH-CHNH(COC_6H_5) \\ \| \qquad\quad | \\ C \qquad\; CO \\ \quad \searrow NH \swarrow \end{array}$$
, welches auch bei der Behandlung des oben erwähnten Dibenzamidodioxytetrol mit Salzsäuregas in methylalkoholischer Lösung entsteht. Es bildet glänzende, bei 200·5° schmelzende Täfelchen, und zerfällt beim Kochen mit einem Gemisch gleicher

Theile Schwefelsäure, Essigsäure und Wasser in Diamidoaceton, Benzoësäure und Kohlensäure.

Aus der Amidotrimethylbutyllactinsäure und aus ihrem Anhydrid lassen sich eine Reihe von Derivaten erhalten, welche wahrscheinlich alle als Pyrrolidinabkömmlinge (1) aufzufassen sind. Das Anhydrid der Säure selber kann als

α-Dimethyl-β'-methyloxy-α'-pyrrolidon, $C_7H_{13}NO_2$,

$$\begin{array}{ccc} CH_3\cdot C(OH) & - & CH_2 \\ | & ? & | \\ CO & & C(CH_3)_2 \\ & \diagdown NH \diagup & \end{array}$$

aufgefasst werden, und entsteht beim Verseifen des mittelst Blausäure aus salzsaurem Diacetonamin entstehenden Nitrils, oder durch Erhitzen der gleichzeitig entstehenden Amidotrimethylbutyllactinsäure, $[CH_3\cdot C(OH)COOH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2]$. Farblose, bei 202° schmelzende Krystalle (57, 58, 59). — Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht daraus das

Anhydro-dioxytrimethylpyrrolidin, $C_7H_{11}NO$,

$$\begin{array}{cccc} & CH_3\cdot C & - & CH_2 \\ O\diagup & | & ? & | \\ \diagdown & C & & C(CH_3)_2 \\ & & \diagdown\!= N \diagup & \end{array}$$

(59), welches bei 141·5° schmelzende Nadeln darstellt. Siedep. 240°. Es verbindet sich weder mit Jodmethyl noch mit salpetriger Säure und giebt bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor oder Natrium und Alkohol eine secundäre Base, welche als

α-Dimethyl-β'-methyl-α'-pyrrolidon*) (Trimethylpyrrolidon) (59),

$$C_7H_{13}NO = \begin{array}{ccc} CH_3CH & - & CH_2 \\ | & ? & | \\ CO & & C(CH_3)_2 \\ & \diagdown NH \diagup & \end{array}$$

, betrachtet werden kann. Bei 79·5° schmelzende, gegen 220° siedende krystallinische Masse. — Giebt mit salpetriger Säure das entsprechende

Nitrosamin, $(C_7H_{12}NO)NO$, welches gelbe, bei 98° schmelzende Blättchen bildet. Bei der Destillation über Zinkstaub liefert das Trimethylpyrrolidon eine Base, die wahrscheinlich das entsprechende Trimethylpyrrolidin darstellt.

Aus Dibenzoylcinnamen, $[C_6H_5CO\cdot C(C_6H_5) = CH\cdot CO\cdot C_6H_5]$, und dem isomeren Triphenylcrotolacton,

$$\begin{array}{ccc} (C_6H_5)_2C & - & CH \\ | & & \| \\ OC & & CC_6H_5 \\ & \diagdown O \diagup & \end{array}$$

, sowie aus Dibenzoylstilben, $C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5) = C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$, und dem isomeren Tetraphenylcrotolacton,

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5\cdot C & - & C(C_6H_5)_2 \\ \| & & | \\ C_6H_5\cdot C & & CO \\ & \diagdown O \diagup & \end{array}$$

, sind durch Einwirkung von Ammoniak und von primären Aminbasen Substanzen erhalten worden, welche als Derivate des Pyrrolons,

$$\begin{array}{ccc} CH & - & CH_2 \\ \| & & | \\ CH & & CO \\ & \diagdown NH \diagup & \end{array}$$

, aufgefasst wurden und daher an dieser Stelle angeführt werden können.

Triphenylpyrrolon,

$$\begin{array}{ccc} (C_6H_5)_2C & - & CH \\ | & & \| \\ CO & & CC_6H_5 \\ & \diagdown NH \diagup & \end{array}$$

. Durch Einwirkung von alko-

---

*) Pyrrolidon schlägt J. Tafel vor, das α-Oxypyrrolidin, $\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CO \end{array}\!\!>\!NH$, zu nennen (68) (s. weiter unten).

holischem Ammoniak auf Dibenzoylcinnamen entsteht eine bei 180° schmelzende Verbindung, das Dibenzoylcinnamenimid, ($C_{22}H_{17}NO$), welches beim Erhitzen in Triphenylpyrrolon übergeht. Schmp. 221°. Bei der Reduction mit Natrium und Amylalkohol entsteht daraus das Triphenylpyrrolidon, $C_{22}H_{19}NO$, das bei 201° schmilzt (91).

v-Methyltriphenylpyrrolon, $\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C — CH \\ \quad\; | \qquad\; \| \\ \quad\; C \quad\; CC_6H_5 \\ \quad\;\; \diagdown N \diagup \\ \qquad CH_3\end{array}$. Aus Dibenzoylcinnamen und Methylamin. Triphenylcrotolacton vereinigt sich mit Methylamin zum Methylamid der Diphenylbenzoylpropionsäure, welche leicht Wasser abgiebt und sich in v-Methyltriphenylpyrrolon verwandelt. Wahrscheinlich dimorph, bildet hexagonale, bei 138° schmelzende und trikline, bei 143° schmelzende Krystalle. Beide Formen liefern dasselbe Monobromprodukt, Schmp. 153° und dasselbe v-Methyltriphenylpyrrolidon, Schmp. 153·5 (91).

v-Aethyltriphenylpyrrolon, dimorph, Schmp. 122°, bezw. 129°. Das Monobromderivat schmilzt bei 142° (91).

v-Propyltriphenylpyrrolon, Schmp. 104°; v-Allyltriphenylpyrrolon, Schmp. 110—112° (91).

Tetraphenylpyrrolon, $\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C — CC_6H_5 \\ \quad\; | \qquad\;\; \| \\ \quad CO \quad CC_6H_5 \\ \quad\;\; \diagdown NH \diagup\end{array}$, entsteht aus Dibenzoylstilben; als Zwischenprodukt tritt das isomere Dibenzoylstilbenimid auf, das sich leicht in das Pyrrolon verwandelt. Tetraphenylcrotolacton verwandelt sich direkt mit Ammoniak in Tetraphenylpyrrolon. Gelbe, bei 207° schmelzende Täfelchen. Durch Reduction geht es in das bei 270° schmelzende Tetraphenylpyrrolidon über (92).

v-Methyltetraphenylpyrrolon, $\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C — CC_6H_5 \\ \quad\; | \qquad\;\; \| \\ \quad CO \quad CC_6H_5 \\ \quad\;\; \diagdown N \diagup \\ \qquad CH_3\end{array}$. Aus Dibenzoylstilben und Methylamin. Tetraphenylcrotolacton giebt mit Methylamin zunächst Methylamid der Benzoyltriphenylpropionsäure, ($C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CONHCH_3$), welches durch Destillation oder durch Kochen mit Kali in das Methyltetraphenylpyrrolon übergeht. Lichtgelbe, dünne Blättchen, Schmp. 161° oder prismatische Nadeln, Schmp. 158° (92).

Das Pyrrolidin, C_4H_8NH (60, 61), kann synthetisch durch Reduction des Aethylencyanids mittelst Natrium und Alkohol neben dem Tetramethylendiamin, sowie auch reichlicher aus dem Chlorhydrat dieses letzteren durch Destillation erhalten werden:

$$\begin{array}{l}CH_2 - CH_2 - NH_2 \\ | \\ CH_2 - CH_2 - NH_2\end{array} = \begin{array}{l}CH_2 - CH_2 \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad NH + NH_3. \\ CH_2 - CH_2 \diagup\end{array}$$

Pyrrolidin bildet sich ferner in kleiner Menge auch bei der Reduction des Succinimids mittelst Natrium und Alkohol (62). Es hat bei 0° die Dichte 0·879, bei 10° 0·871 und siedet bei 86·5—88° (63). Seit dem Erscheinen des früheren Artikels sind die folgenden Derivate bekannt geworden:

Die halogenwasserstoffsauren Salze sind krystallinische, hygroskopische Substanzen.

Das Chloroplatinat, $C_4H_{10}NPtCl_6$, bildet orangegelbe Nadeln, die sich gegen 200° zersetzten (60, 61).

Die Jodkadmiumverbindung, $(C_4H_9NHJ)_2CdJ_2$, bildet farblose, tafelförmige, bei 200—202° schmelzende Blätter (63).

Die Jodwismuthverbindung, $(C_4H_9NHJ)_3\cdot(BiJ_3)_2$, ist ein rother, krystallinischer Niederschlag (61).

Das Nitrosamin ist eine gelbliche, bei 214° siedende Flüssigkeit (63).

Es ist ferner noch das Trimethylquartenylammoniumjodid (auch Trimethylpyrrolidylammoniumjodid genannt), $[CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2N(CH_3)_3J]$, zu erwähnen, welches durch erschöpfende Methylirung des Pyrrolidins entsteht und bei der Destillation mit festem Aetzkali den Kohlenwasserstoff Pyrrolylen liefert, welcher mit dem aus Erythrit gewonnenen Butin identisch ist.

$$CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3J + KOH$$
$$= \underset{\text{Pyrrolylen.}}{CH_2:CH\cdot CH:CH_2} + N(CH_3)_3 + KJ + OH_2$$

Das Pyrrolylen giebt wie das Butin (Erythren) zwei geometrisch-isomere Tetrabromide, $(C_4H_6Br_4)$, wovon das eine bei 118—119° und das andere bei 39—40° schmilzt (64, 65, 66).

α-Methylpyrrolidin, $C_4H_3\overset{\alpha}{C}H_3[H_4]NH$, entsteht durch Reduction des α-Methylpyrrolidons mit Natrium und Amylalkohol (67, 68). Farblose, bei 96 bis 97° (corr.) unter 737 Millim. Druck siedende Flüssigkeit (67). — Das Chlorhydrat, $(C_5H_{12}NCl)$ (68), bildet farblose, bei 210—220° schmelzende Prismen; das Oxalat, $[(C_5H_{11}N)_2C_2H_2O_4]$ (68), kleine, bei 165—168° schmelzende Nadeln; das Platinsalz, $[(C_5H_{12}N)_2PtCl_6]$ (68), krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in gelben Nädelchen; die Golddoppelverbindung (68) bildet wohlausgebildete Rhomboëder, welche bei 140—144° schmelzen und die sehr eigenthümliche Zusammensetzung $(C_5H_{11}N\cdot HCl)_2AuCl_3$ besitzen. Mit Jodmethyl entsteht neben dem Jodhydrat des να-Dimethylpyrrolidins das Dimethyl-α-methylpyrrolidylammoniumjodid, $C_4H_7(CH_3)NCH_3\cdot CH_3J$, welches farblose Nadeln bildet (68).

Das αν-Dimethylpyrrolidin, $C_4H_7(\overset{\alpha}{C}H_3)N\overset{\nu}{C}H_3$, ist eine farblose, bei ungefähr 102° siedende Flüssigkeit (68).

β-Methylpyrrolidin, $C_4H_3\overset{\beta}{C}H_3[H_4]NH$ (69), entsteht durch Destillation des salzsauren β-Methyltetramethylendiamins, $[NH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2]$, welches bei der Reduction des Brenzweinsäurenitrils, $[CN\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CN]$, mit Natrium und Alkohol gebildet wird. Farblose, bei 103—105° siedende Flüssigkeit, welche bei 0° die Dichte 0·8654 besitzt. Das Chlorhydrat ist sehr zerfliesslich; das Platinsalz, $(C_5H_{12}N)_2PtCl_6$, bildet lange, bei 194° sich zersetzende Prismen, das Chloroaurat, $C_5H_{12}NAuCl_4$, krystallisirt in mikroskopischen, federförmig gruppirten Tafeln, die bei 170° schmelzen. Das Pikrat, $C_5H_{11}N\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, schmilzt bei 105°. Das Wismuthdoppeljodid, $3C_5H_{11}N\cdot HJ\cdot 2BiJ_3$, krystallisirt in rothen, glitzernden Nadeln. Das Nitrosamin, $C_5H_{10}N\cdot NO$, ist eine bei 223—224° siedende Flüssigkeit.

αα'-Dimethylpyrrolidin, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{C}H_3)_2(H_4)NH$. Entsteht neben dem αα'-Dimethyltetramethylendiamin, $[NH_2\cdot CH\cdot(CH_3)CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2]$, bei der Reduction des Diphenyldihydrazons des Acetonylacetons mit Natriumamalgam und Essigsäure in alkoholischer Lösung; es bildet sich auch beim

Destilliren des salzsauren Diamidohexans (93). Farblose, bei 106—108° (corr.) unter 746 Millim. Druck siedende Flüssigkeit. — Das Chlorhydrat, $C_6H_{13}N \cdot HCl$, schmilzt bei 188—190°, das Platindoppelsalz, $(C_6H_{14}N_1)_2PtCl_6$, bildet goldgelbe Prismen; das Oxalat, $(C_6H_{13}N)_2C_2H_2O_4$, weisse, kleine Nadeln (68). Das Nitrosoamin, $C_6H_{12}N \cdot NO$, ist ein gelbes, unter 60 Millim. Druck bei 135° siedendes Oel. Das Hydrazin, welches daraus durch Reduction entsteht, ist eine ölige Verbindung, die bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd das bei 43° schmelzende Tetrazon, $C_{12}H_{24}N_4$, liefert (93).

vαα'-Trimethylpyrrolidin, $C_4H_2(\overset{\alpha\alpha'}{CH_3})_2(H_4)N \cdot \overset{v}{CH_3}$, entsteht, neben seinem Jodmethylat, bei der Methylirung des oben beschriebenen Dimethylpyrrolins. Bei 115—116° unter 750 Millim. Druck siedende Flüssigkeit. Das Platindoppelsalz ist ölig. Mit Jodmethyl vereinigt sich das Trimethylpyrrolidin zum Trimethylpyrrolidinjodmethylat, $C_4H_2(CH_3)_2(H_4)NCH_3 \cdot CH_3J$, welches farblose, bei 255—256° schmelzende Prismen bildet. Daraus erhält man bei der Destillation mit festem Kali das Dimethylamidohexylen, $[CH_3—CH=CH—CH_2—CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2]$, (Tetramethylpyrrolidin), dessen Jodmethylat bei 187° schmilzt (93).

α-Pyrrolidon,
$$\begin{matrix} CH_2 & — & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & & CO \\ & \diagdown NH \diagup & \end{matrix}$$
ist das Anhydrid der γ-Amidobuttersäure. Man erhält es durch Erhitzen der Säure auf 200°. Farblose, bei 25—28° erstarrende Krystallmasse. Siedep. 245°. An der Luft zerfliesst es und erstarrt wieder zum Hydrat, $C_4H_7NO + H_2O$, das auch bei Behandlung des Pyrrolidons mit wenig Wasser entsteht. Es bildet sechsseitige, bei 35° schmelzende Tafeln, reagirt neutral und verbindet sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen (94).

α-Methylpyrrolidon (αα'-Methyloxypyrrolidin),
$$\begin{matrix} CH_2 & — & CH_2 \\ | & & | \\ CO & & CHCH_3 \\ & \diagdown NH \diagup & \end{matrix}$$
kann das Anhydrid der γ-Amidovaleriansäure genannt werden (67, 68). Es entsteht durch Erhitzen dieser letzteren und in einfacherer Weise bei direktem Erhitzen des rohen Reductionsprodukts des Lävulinsäurephenylhydrazons mit Natriumamalgam und Essigsäure in alkoholischer Lösung auf 280°. Bei 37° schmelzende, farblose Krystalle. Siedet unzersetzt bei 248° unter einem Druck von 743 Millim. — Giebt mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung ein öliges Nitrosamin, welche bei Behandlung mit Aetznatron in γ-Oxyvaleriansäure übergeht. — Das Chlorhydrat, $C_5H_9NO \cdot HCl$, bildet farblose Nadeln, welche bei 110° schmelzen. Die ölig ausfallende, krystallinisch erstarrende Platindoppelverbindung hat die merkwürdige Zusammensetzung $(C_5H_{10}NO)_2PtCl_6 + 2C_5H_9NO$ (68).

Derivate des Pyrrolidons lassen sich aus Lävulinsäure auf die folgende Art erhalten. Lävulinsäureester giebt mit Blausäure das Oxynitril $CH_3 \cdot C(OH)(CN) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, welches bei Behandlung mit Ammoniak oder mit Aminen unter Wasser und Alkoholabspaltung, die Nitrile von Pyrrolidoncarbonsäuren liefert (70).

α-Methylpyrrolidon-α-carbonsäurenitril,
$$\begin{matrix} & CH_2 & — & CH_2 \\ CH_3 \diagdown & | & & | \\ CN \diagup & C & & CO \\ & & \diagdown NH \diagup & \end{matrix}$$
(70).

Entsteht durch Digestion von Lävulinsäureester mit alkoholischem Ammoniak und Blausäure in äquivalenten Mengen. Bildet dicke, weisse, bei 141° schmelzende Krystalle. Die entprechende Carbonsäure ist ein gelblicher Syrup.

Beim Eintragen des Nitrils in concentrirte Schwefelsäure erhält man das bei 161° schmelzende Amid,

$$\begin{array}{c} \qquad\quad CH_2-CH_2 \\ NH_2\cdot CO\searrow\!C \qquad\quad CO \\ CH_3\nearrow \quad\searrow N\swarrow \\ \qquad\quad H \end{array}$$

(95).

Das Thioamid,

$$\begin{array}{c} \qquad CH_2-CH_2 \\ CH_3\searrow\!C \qquad\quad CO \\ H_2N\cdot CS\nearrow \quad\searrow NH\swarrow \end{array}$$

, entsteht durch Behandlung der wässerigen Lösung des Nitrils mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von etwas Ammoniak. Bei 220° schmelzende, glasglänzende Prismen.

Das Amidoxim,

$$\begin{array}{c} \qquad CH_2-CH_2 \\ CH_3\searrow\!C \qquad\quad CO \\ HO\cdot N:C\nearrow \quad\searrow NH\swarrow \\ NH_2 \qquad\qquad \end{array}$$

, entsteht durch Digestion des Nitrils mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in wässeriger Lösung auf dem Wasserbade. Bei 156° schmelzende Nadeln. Die Kupferverbindung, $(C_6H_{10}N_3O_2)_2Cu$, ist ein stahlblauer Niederschlag.

v-Aethyl-α-methylpyrrolidon-α-carbonsäure,

$$\begin{array}{c} \qquad CH_2-CH_2 \\ CH_3\searrow\!C \qquad\quad CO \\ COOH\nearrow \quad\searrow N\swarrow \\ \qquad C_2H_5 \end{array}$$

wurde aus dem entsprechenden Amid durch Kochen mit Kalilauge erhalten. Schmilzt bei 123°.

Das Nitril, $C_8H_{12}N_2O$, bildet sich, analog der oben erwähnten entsprechenden Verbindung, aus Lävulinsäureester, wasserfreier Blausäure und Aethylamin. Undestillirbarer, gelblicher Syrup. Das daraus durch Behandlung mit Schwefelsäure erhaltene Amid, $C_8H_{14}N_2O_2$, bildet weisse, bei 183° schmelzende Nadeln oder Prismen. Das Thioamid, $C_8H_{14}N_2SO$, stellt weisse, bei 176° unter Zersetzung schmelzende Prismen dar und liefert beim Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda das gegen 160° unter Zersetzung schmelzende Amidoxim, $C_8H_{15}N_3O_2$ (95).

v-Phenyl-α-methylpyrrolidon-α-carbonsäure,

$$\begin{array}{c} \qquad CH_2-CH_2 \\ CH_3\searrow\!C \qquad\quad CO \\ COOH\nearrow \quad\searrow N\swarrow \\ \qquad C_6H_5 \end{array}$$

(70). Entsteht aus dem Amid oder dem Nitril und schmilzt bei 183°. Das Silbersalz, $(C_{12}H_{13}NO_3Ag)$, bildet glänzende Schuppen. — Das Baryumsalz, $[(C_{12}H_{12}NO_3)_2Ba]$, ist krystallinisch.

Das Nitril,

$$\begin{array}{c} \qquad CH_2-CH_2 \\ NC\searrow\!C \qquad\quad CO \\ CH_3\nearrow \quad\searrow\quad\swarrow \\ \qquad NC_6H_5 \end{array}$$

, wird aus Lävulinsäureester durch Digestion auf dem Wasserbade erst mit wasserfreier Blausäure und dann mit Anilin erhalten. — Dickes Oel. — Durch Einwirkung von Schwefelsäure entsteht daraus das

Amid,

$$\begin{array}{c} \qquad CH_2-CH_2 \\ CH_3\searrow\!C \qquad\quad CO \\ NH_2CO\nearrow \quad\searrow\quad\swarrow \\ \qquad NC_6H_5 \end{array}$$

, welches farblose, bei 127° schmelzende Nadeln bildet.

Das Thioamid,

$$\begin{array}{ccc} & CH_2-CH_2 & \\ \begin{array}{r} CH_3 \\ H_2N\cdot CS \end{array}\!\!> & C \quad\quad CO & \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & NC_6H_5 & \end{array}$$

, entsteht aus dem Nitril durch Behandlung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung. Es bildet feine Nadeln, welche bei 193° unter Zersetzung schmelzen. CIAMICIAN.

Pyrrazol.*) (Anhang zum Pyrrol.) Das Pyrrazol bildet den Ausgangskörper einer Reihe von Verbindungen (1), welche, wie schon gezeigt wurde (Bd. IV, pag. 259), mit den Pyrrolen grosse Aehnlichkeit aufweisen.

$$\begin{array}{ccc} CH - CH & \qquad & CH - CH \\ \| \qquad \| & & \| \qquad \| \\ CH \quad CH & & CH \quad N \\ \diagdown NH \diagup & & \diagdown NH \diagup \\ \text{Pyrrol} & & \text{Pyrrazol.} \end{array}$$

Diese Körperklasse kann in vier Gruppen eingetheilt werden:

Die erste Gruppe bilden die eigentlichen Pyrrazolderivate, welche sich von dem Ausgangskörper durch Substitution ableiten lassen.

Die zweite Gruppe leitet sich von dem Pyrrazolin, dem zweifach hydrirten Pyrrazol ab, welches dem Pyrrolin vollkommen entspricht:

$$\begin{array}{ccc} CH_2 - CH & \qquad & CH_2 - CH \\ | \qquad \| & & | \qquad \| \\ CH_2 \quad CH & & CH_2 \quad N \\ \diagdown NH \diagup & & \diagdown NH \diagup \\ \text{Pyrrolin} & & \text{Pyrrazolin.} \end{array}$$

Die dritte Gruppe wird von den Pyrrazolonderivaten gebildet, indem man als Pyrrazolon ein Oxypyrrazolin betrachtet, welches die folgenden Constitutionsformeln besitzen kann:

$$\begin{array}{ccc} CH_2 - CH & & CH = CH \\ | \qquad \| & \text{oder} & | \qquad | \\ CO \quad N & & CO \quad NH \\ \diagdown NH \diagup & & \diagdown NH \diagup \end{array}$$

Pyrrazolon.

Die vierte Gruppe schliesslich begreift die Derivate des vierfach hydrirten Pyrrazols, des Pyrrazins und des Pyrrazons

$$\begin{array}{ccc} CH_2 - CH_2 & \qquad & CH_2 - CH_2 \\ | \qquad | & & | \qquad | \\ CH_2 \quad NH & & CO \quad NH \\ \diagdown NH \diagup & & \diagdown NH \diagup \\ \text{Pyrrazin} & & \text{Pyrrazon,} \end{array}$$

welche in der Pyrrolreihe dem Pyrrolidin

$$\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \qquad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown NH \diagup \end{array}$$

entsprechen.

*) 1) L. KNORR, Ann. 238, pag. 137. 2) L. KNORR, Ann. 238, pag. 166. 3) L. BALBIANO, Rend. Acc. Lincei 1887, pag. 339; Gazz. chim. Ital. 18, pag. 354; 17, pag. 176. 4) F. GERHARD, Ber. 24, pag. 352. 5) ED. BÜCHNER, Ber. 22, pag. 842—2165. 6) ED. BÜCHNER, Synth. von Pyrrazol, Pyrrazolin u. Trimethylenderivaten mittelst Diazoessigäther. Habilitationsschrift. München 1891. 7) L. BALBIANO, Ber. 23, pag. 1103; Gazz. chim. Ital. 20, pag. 459. 8) G. MARCHETTI, Rend. Lincei 1891. 9) ED. BÜCHNER, Habilitationsschrift, cf. 6. 10) L. BALBIANO, Gazz. chim. Ital. 19, pag. 128. 11) L. KNORR und LAUBMANN, Ber. 22, pag. 180. 12) A. ALVISI, Rend. Acc. Lincei 1891. 13) L. BALBIANO, Gazz. chim. Ital. 19, pag. 688. 14) L. BALBIANO, Rend. Acc. Lincei 1891. 15) E. FISCHER und C. BÜLOW, Ber. 18, pag. 2131; A. COMBES, Bull. Soc. chim. Paris 50,

Bei der Bezeichnung der Pyrrazolderivate werden wir nach KNORR (2) die verschiedenen Stellungen durch die Zahlen 1 bis 5 in der folgenden Weise unterscheiden:

$$\begin{array}{ccc} (4)CH & — & CH(3) \\ \| & & \| \\ (5)CH & & N(2) \\ & \diagdown NH \diagup & \\ & (1) & \end{array}$$

I. Pyrrazolderivate.

1. Pyrrazol und alkylirte Pyrrazole.

Das Pyrrazol und die 1(v)-monoalkylirten Pyrrazole wurden durch Einwirkung des Hydrazins oder der monosubstituirten Hydrazine auf Epichlorhydrin erhalten (3). Die Reaktion verläuft in zwei Phasen:

1. $\underbrace{CH_2-CH}_{O}-CH_2Cl+2R'HN_2H_2 = RHN_2H_2\cdot HCl+\underbrace{CH_2-CH}_{O}-CH_2-N_2H_2R$,

2. $\underbrace{CH_2-CH}_{O}-CH\cdot N_2H_2R = H_2O + H_2 + C_3H_3N_2 - R$,

von welchen die erste in quantitativer Weise verläuft. Das erstgebildete Reactionsprodukt konnte nur als dickflüssiger Syrup erhalten werden, welcher bei der Verwandlung in das Pyrrazolderivat eine erhebliche Verharzung erleidet, die die Ausbeute an letzterem verringert. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Epichlorhydrin konnte das Zwischenprodukt $C_9H_{12}N_2O$, welches perlglänzende, bei 103—104° schmelzende Nadeln bildet, rein dargestellt werden. Das entsprechende Platindoppelsalz, $(C_9H_{12}N_2O\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, zersetzt sich bei 156° (4).

Pyrrazol, $C_3H_3N_2H$. Erhält man bei der trockenen Destillation der 3, 4, 5-Pyrrazoltricarbonsäure (5) und aus dem Silbersalz der Pyrrazolintricarbonsäure (6), oder durch Einwirkung des Hydrazinhydrats auf Epichlorhydrin (7). Im letzteren Falle verfährt man folgendermaassen: Die aus Hydrazinhydrat (10·8 Grm.) und

---

pag. 165; L. CLAISEN, Ber. 21, pag. 1150. 16) L. KNORR u. A. BLANK, Ber. 18, pag. 311, 901. 17) L. CLAISEN u. N. STYLOS, Ber. 21, pag. 1162; L. CLAISEN u. MEYEROWITZ, Ber. 22, pag. 3273. 18) L. CLAISEN u. P. ROOSEN, Ber. 26, pag. 1888: Journ. Ach. Ann. 253, pag. 44. 19) L. KNORR, Ann. 238, pag. 199. 20) A. ANDREONI, Rend. Acc. Lincei VII, pag. 269. 21) L. CLAISEN u. S. ROOSEN, l. c. 22) A. ANDREONI, Rend. Acc. Lincei VII, pag. 158. 23) L. CLAISEN u. N. STYLOS, Ber. 21, pag. 1161, 1166. 24) L. KNORR u. LAUBMANN, Ber. 22, pag. 172. 25) L. CLAISEN u. L. FISCHER, Ber. 21, pag. 1135. 26) L. KNORR, Ber. 20, pag. 1104. 27) L. BOUVEAULT, Bull. Soc. chim. Paris, 3. Serie 4, pag. 647. 28) L. KNORR u. H. LAUBMANN, Ber. 21, pag. 1205. 29) L. BALBIANO, Gazz. chim. Ital. 19, pag. 136. 30) O. SEVERINI, Rend. Acc. Lincei 1891. 31) Journ. Ach. Ann. 253, pag. 44. 32) L. BALBIANO, Ber. 23, pag. 1448; Gazz. chim. Ital. 20, pag. 466. 33) FRANCIS R. JAPP u. FELIX KLINGEMANN, Journ. chem. Soc. 59, pag. 709. 34) R. DE NEUFVILLE u. H. v. PECHMANN, Ber. 23, pag. 3383. 35) A. ANGELI, Ber. 23, pag. 2159; Gazz. chim. Ital. 20, pag. 770. 36) FISCHER u. KNÖVENAGEL, Ann. 239, pag. 197. 37) H. LAUBMANN, Ber. 21, pag. 1212. 38) ED. BÜCHNER, Ber. 23, pag. 701; 21, pag. 2639. 39) ED. BÜCHNER, Ber. 21, pag. 2639. 40) J. M. NEF, Ann. 258, pag. 267. 41) Farbwerke vorm. Meister LUCIUS u. BRÜNNING, Ber. 20, Ref. pag. 609 42) F. CURTIUS u. JAY, Journ. f. pr. Chem. 39, pag. 52. 43) L. KNORR, Ber. 21, pag. 1204. 44) G. PELLIZARI, Gazz. chim. Ital. 19, pag. 397. 45) K. BUCHKA und SPRANGUE, Ber. 22, pag. 2546. 46) L. KNORR u. C. KLOTZ, Ber. 20, pag. 2545. 47) A. REISSERT, Ber. 23, pag. 551. 48) W. WISLICENUS, Ann. 246, pag. 321. 49) E. ARNOLD, Ann. 246, pag. 329.

Epichlorhydrin (10 Grm.) erhaltene ölige Verbindung wird mit Chlorzink (10—12 Grm.) auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit Wasserdämpfen destillirt. Im Destillate fällt man das Pyrrazol mit Quecksilberchlorid, zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und zieht aus dem eingedampften Filtrate, nach dem Uebersättigen mit concentrirter Kalilauge, das Pyrrazol mit Aether aus. Die Ausbeute ist gering.

Pyrrazol bildet farblose, harte, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Die Lösung reagirt neutral. Es hat einen an Pyridin erinnernden Geruch. Schmilzt bei 69·5—70° und siedet unter 757·9 Millim. Druck bei 186—188°. Es verbindet sich auch in der Wärme nicht mit Jodmethyl. Mit Benzoylchlorid bildet es eine in farblosen Blättchen krystallisirende, niedrig schmelzende Verbindung. Mit salpetriger Säure giebt es in ätherischer Lösung nach einiger Zeit eine krystallinische, weisse Fällung.

Das Chlorhydrat, $C_3H_3N_2H \cdot HCl$, bildet hygroskopische, farblose Prismen.

Das Chloroplatinat, $(C_3H_3N_2H \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet in Wasser und Alkohol lösliche rothgelbe Nadeln. Bei 200—210° verwandelt es sich in die Verbindung $(C_3H_3N_2)PtCl_2$, ein unlösliches gelbes Pulver, das sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzt.

Die Quecksilberverbindung ist eine weisse Fällung.

Die Silberverbindung, $C_3H_3N_2Ag$, eine ebenfalls schwer lösliche Fällung.

Das Pikrat, $C_3H_3N_2H \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet gelbe, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche, bei 159—160° schmelzende Nadeln.

Monobrompyrrazol, $C_4H_2BrN_2H$, bildet in Wasser lösliche, glänzende, bei 87—88° schmelzende Blättchen.

1-Methylpyrrazol, $C_3H_3N_2CH_3$. Aus Pyrrazolsilber und Jodmethyl. Farbloses, wasserlösliches, nach Pyridin riechendes Oel.

Chloroplatinat, $(C_3H_3N_2CH_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe, bei 198° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

3, 5-Dimethylpyrrazol, $C_3H(CH_3)_2N_2H$, entsteht bei der Reduction des 1-Phenyl-3, 5-dimethylpyrrazols (8) mit Natrium und Alkohol, wobei Benzol abgespalten wird. Weisse, in Wasser ziemlich leicht lösliche, mit dessen Dämpfen flüchtige Blättchen, die bei 90° sublimiren und bei 106—107° schmelzen. Siedepunkt 218° unter 758·5 Millim. Druck. Riecht den Pyridinbasen ähnlich. Giebt nicht die Knorr'sche Pyrrazolinreaction. Die wässrige Lösung wird vom Quecksilberchlorid gefällt.

Die Silberverbindung, $C_3H(CH_3)_2N_2Ag$, ist ein weisser Niederschlag.

Das Platinsalz, $[C_3H(CH_3)_2N_2H \cdot HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet wasserlösliche Tafeln, die sich gegen 200° zersetzen. Beim Erhitzen auf 180—200° verliert es 4 Mol. Salzsäure und verwandelt sich in ein unlösliches, ziegelrothes Pulver, welches nach der Formel $[C_3H(CH_3)_2N_2]_2PtCl_2$ zusammengesetzt ist.

3-Phenylpyrrazol, $C_3H_2(C_6H_5)N_2H$, entsteht beim Erhitzen des Silbersalzes der 3-Phenyl-4, 5-pyrrazolindicarbonsäure (9). Farblose, glänzende, in Wasser wenig lösliche Blättchen, die bei 228° schmelzen.

? Phenylpyrrazol, $C_3H_2(C_6H_5)N_2H$, entsteht durch Erhitzen der Phenylpyrrazoldicarbonsäure, welche durch Einwirkung von Diazoessigester auf Phenylpropiolsäureester erhalten wird. Weisse, bei 76—78° schmelzende Nadeln. Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt es eine weisse Fällung.

1-Phenylpyrrazol, $C_3H_3N_2C_6H_5$. Bereitet man durch Kochen von Phenyl-

hydrazin (120 Grm.) mit Epichlorhydrin (50 Grm.) in Benzollösung (150 Grm.) während 8—9 Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Salzsäure (ca. 400 Cbcm.) aufgenommen und das Pyrrazol mit Wasserdämpfen abgetrieben. Aus dem Destillate erhält man die Verbindung durch Ausäthern (10). — Phenylpyrrazol erhält man auch durch Erhitzen der 1-Phenyl-3, 4, 5-pyrrazoltricarbonsäure und durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Dichlorhydrine, $CH_2Cl:CHOH\cdot CH_2Cl$ und $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot OH$, und auf das Trichlorhydrin (11, 7, 12). — Gelbes, in der Kältemischung erstarrendes Oel. Schmilzt bei 11—11·5° und siedet unter 765·4 Millim. Druck bei 246·5°. Es hat bei 16° die Dichte 1·1125, bei 99·7° die Dichte 1·0451 gegen Wasser von 0°. In Wasser ist es unlöslich, löst sich in Alkohol und Aether. Schwache Base, die aus ihren Lösungen in concentrirten Säuren durch Wasser gefällt wird. Mit Natrium und Alkohol entsteht das entsprechende Pyrrazolin, $C_3H_5N_2C_6H_5$, und Trimethylenphenyldiamin, $(CH_2)_3NH\cdot C_6H_5\cdot NH_2$ (13).

Das Chloroplatinat, $(C_3H_3N_2C_6H_5\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet gelbe, bei 171—172° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Beim Erhitzen auf 150—160° verliert es 4 Mol. Salzsäure und verwandelt sich in die nach der Formel $(C_3H_2N_2C_6H_5)_2PtCl_2$ zusammengesetzte Verbindung, welche ein hellgelbes, in Wasser und Säuren unlösliches und auch in Alkohol schwer lösliches Pulver darstellt. Derselbe Körper lässt sich auch durch längeres Kochen des 1-Phenylpyrrazols mit Natriumchloroplatinat erhalten. Die Bildung derartiger Verbindungen ist für die Pyrrazole charakteristisch (14).

Das Jodäthylat, $C_3H_3N_2C_6H_5\cdot C_2H_5J$, entsteht beim Erhitzen der Base mit Jodäthyl auf 100° im Rohr. Weisse, in Wasser lösliche, in Alkohol wenig und in Aether unlösliche Prismen, die bei 116—117° schmelzen.

1-Phenyl-4-brompyrrazol, $C_3H_2BrN_2C_6H_5$. Aus Phenylpyrrazol und Brom in essigsaurer Lösung. Aus der 1-Phenyl-4-brompyrrazol-3, 5-dicarbonsäure (15). — Glänzende, bei 80·5—81° schmelzende Nadeln; siedet bei 293—296° unter Zersetzung. Wird bei 120° von alkoholischem Kali nicht angegriffen.

Chloroplatinat, $(C_3H_2BrN_2C_6H_5\cdot HCl)_2PtCl_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Orangegelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 160—170°, ohne zu schmelzen.

1-Phenyldibrompyrrazol, $C_3HBr_2N_2C_6H_5$. Aus Phenylpyrrazol und Brom in essigsaurer Lösung. Flache Nadeln, die bei 83·5—84° schmelzen. Sehr schwache Base. Das Chloroplatinat zersetzt sich beim Trocknen.

1-Phenyl-3, 4, 5-tribrompyrrazol, $C_3Br_3N_2C_6H_5$. Durch Bromirung der erwähnten Mono- und Bibromverbindung. Weisse, glänzende, bei 106·5—107° schmelzende Nadeln. — Wenig löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Ebensowenig in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure.

1-Phenyloxypyrrazol, $C_3H_2(OH)N_2C_6H_5$. Durch Reduction des Bromoxyphenylpyrrazols mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung. Farblose Nadeln vom Schmp. 152—153°. Löst sich in warmem Alkohol, Chloroform, Essigester und Benzol. Ebenso in Kali und Ammoniak.

1-Phenylbromoxypyrrazol, $C_3H(Br)(OH)N_2C_6H_5$. Durch Verseifung, mit Salzsäure bei 100°, des Phenylbromoxyäthylpyrrazolins, welches aus Phenylbibrompyrrazolin bei der Behandlung mit alkoholischem Kali entsteht.

$$C_3H_3(OC_2H_5)BrN_2C_6H_5 + HCl = C_3H(OH)Br\cdot N_2C_6H_5 + C_2H_5Cl + H_2.$$

In Wasser unlösliche, grünlichgraue, bei 214° schmelzende Krystalle. Bildet eine krystallinische Natrium- und Barytverbindung.

1-Orthotolylpyrrazol, $C_3H_3N_2C_7H_7$. Aus o-Tolylhydrazin und Epichlorhydrin. Schwachgelb gefärbtes Oel, das bei —10° nicht erstarrt. Siedet unter 754 Millim. Druck bei 246·5°. Bei 0° hat es die Dichte 1·0868, bei 13° 1·0753, bei 100·3° 0·9984. — Ist in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich. Natrium und Alkohol sind ohne Einwirkung. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung liefert es o-Pyrrazolbenzoësäure, (11), ($C_3H_3N_2 \cdot C_6H_4COOH$), eine in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, bei 138·5—139° schmelzende Substanz. Ihr Aethylester, [$C_3H_3N_2 \cdot C_6H_4(CO_2C_2H_5)$], bildet eine gelbe, bei — 10° nicht erstarrende, bei 308—310° siedende Flüssigkeit. Das Barytsalz, $(C_3H_3N_2C_6H_4CO_2)_2Ba$, bildet wasserlösliche Krystallkrusten.

Das Jodäthylat, $C_{10}H_{10}N_2C_2H_5J$, stellt prismatische Nadeln dar, die bei 98—100° schmelzen. Es ist löslich in Wasser und unlöslich in Aether.

Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet gelbrothe, bei 200 bis 201° unter Zersetzung schmelzende Prismen, welche beim Erhitzen auf 160—170° sich in ein hellgelbes, unlösliches Pulver verwandelt, welchem die Formel $(C_3H_2N_2C_7H_7)_2PtCl_2$ zukommt.

1-Paratolylpyrrazol, $C_3H_3N_2C_7H_7$. Aus Paratolylhydrazin und Epichlorhydrin. Glänzende Tafeln, die bei 32·5 — 33° schmelzen und unter 756·9 Millim. bei 258—259° sieden. Durch Natrium und Alkohol wird es zu Paratolylpyrrazolin und Trimethylenparatolyldiamin (3), $(CH_2)_3NH_2 \cdot NHC_7H_7$, reducirt. — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es die Parapyrrazolbenzoësäure, ($C_3H_3N_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$), welche kleine, lichtgelbe, in kaltem Wasser fast unlösliche, in siedendem Alkohol und Aether wenig lösliche Nadeln bildet, die bei 264—265° schmelzen. Der Aethylester, $C_9H_7N_2CO_2C_2H_5$, krystallisirt in Nadeln vom Schmp. 61—62°. — Das Natriumsalz, $C_{10}H_7N_2O_2Na$, bildet wasserlösliche Nädelchen, das Barytsalz, $(C_{10}H_7N_2O_2)_2Ba$, in kaltem Wasser wenig lösliche, glänzende Tafeln.

Das Jodäthylat, $C_{10}H_{10}N_2 \cdot C_2H_5J$, krystallisirt in weissen, harten, in Wasser leicht löslichen, bei 104—105° schmelzenden Prismen.

Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet schwer lösliche, rothgelbe, prismatische Nadeln, die bei 100—110° wasserfrei werden und dann unter Zersetzung bei 183—184° schmelzen. Beim Erhitzen auf 160—165° verwandelt es sich unter Salzsäureabgabe in die Verbindung $(C_3H_2N_2C_7H_7)_2PtCl_2$, welche, wie alle derartigen Verbindungen, in Wasser unlöslich und auch in Alkohol kaum löslich ist.

Man erhält ferner substituirte Pyrrazole durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Diketone (15)

$$R'-CO-CH_2-CO-R''+C_6H_8N_2=2H_2O+\begin{array}{c}CH—CR''\\ \| \quad\quad \| \\ CR' \quad N \\ \diagdown N \diagup \\ C_6H_5\end{array} \text{ oder } \begin{array}{c}CH—CR'\\ \| \quad\quad \| \\ CR'' \quad N \\ \diagdown N \diagup \\ C_6H_5\end{array}.$$

Enthält das β-Diketon eine Carboxyäthylgruppe, so entstehen die entsprechenden Aethylester von Pyrrazolcarbonsäuren, aus welchen sich durch Verseifung die freien Säuren, und aus diesen, durch Kohlensäureabspaltung, die entsprechenden Pyrrazole gewinnen lassen (16).

$$R'-CO-\underset{\underset{CO_2C_2H_5}{|}}{CH}-CO-R''$$

$$\longrightarrow \quad \begin{array}{ccc} C_2H_5CO_2-C & — & C-R'' \\ \| & & \| \\ R'-C & & N \\ & \searrow N \swarrow & \\ & C_6H_5 & \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{ccc} C_2H_5CO_2-C & — & C-R' \\ \| & & \| \\ R''C & & N \\ & \searrow N \swarrow & \\ & C_6H_5 & \end{array}$$

Die β-Ketonaldehyde (17) reagiren mit Phenylhydrazin in ähnlicher Weise und geben zur Bildung eines Gemenges der beiden Pyrrazolderivate Veran lassung (18).

$$R'-CO-CH_2-CHO \longrightarrow \begin{array}{ccc} CH & — & CH \\ \| & & \| \\ R'-C & & N \\ & \searrow N \swarrow & \\ & C_6H_5 & \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{ccc} CH & — & CR' \\ \| & & \| \\ CH & & N \\ & \searrow N \swarrow & \\ & C_6H_5 & \end{array}$$

$$R'-CO-CHR''-CHO \longrightarrow \begin{array}{ccc} CR'' & — & CH \\ \| & & \| \\ CR' & & N \\ & \searrow N \swarrow & \\ & C_6H_5 & \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{ccc} CR'' & — & CR' \\ \| & & \| \\ CH & & N \\ & \searrow N \swarrow & \\ & C_6H_5 & \end{array} .$$

Die substituirten Pyrrazole lassen sich durch diese Reaction mit fast theoretischer Ausbeute gewinnen.

1-Phenyl-3-methylpyrrazol, $C_3H_2CH_3N_2C_6H_5$. Aus der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrrazolcarbonsäure (18) und ferner durch Reduction des 1-Phenyl-3-methylpyrrazolons, $\begin{array}{ccc} CH_3\cdot C & — & CH_2 \\ \| & & | \\ N & & CO \\ & \searrow \swarrow & \\ & NC_6H_5 & \end{array}$, mit der 10 bis 20fachen Menge Zinkstaub (19) oder durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Antipyrin (20) und schliesslich neben 1-Phenyl-5-methylpyrrazol durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetaldehyd (21). Schmilzt bei 34—36° und siedet unter 42 Millim. Druck bei ca. 230°, unter 753 Millim. bei 254—255°. Löst sich in concentrirten Säuren und fällt durch Wasserzusatz unverändert heraus. Nach der Reduction mit Natrium und Alkohol giebt es mit Oxydationsmitteln eine fuchsinrothe Färbung.

Das Chloroplatinat, $[C_3H_2(CH_3)N_2C_6H_5\cdot HCl]_2PtCl_4$, bildet Prismen mit 3 Mol. oder Blätter mit 2 Mol. Wasser. Beim Erhitzen auf 160° verliertes 4 Mol. Salzsäure und verwandelt sich in die Verbindung $[C_3H(CH_3)N_2C_6H_5]_2PtCl_2$, ein hellgelbes, in Wasser unlösliches Pulver (22).

1-Phenyl-5-methylpyrrazol. Aus der 1-Phenyl-5-methylpyrrazol-3, 4-dicarbonsäure und aus Acetonoxalester, $(CH_3\cdot CO\cdot CH_2CO\cdot CO_2C_2H_5)$, mit Phenylhydrazin (18). Bleibt bei —20° flüssig und siedet bei 262° unter 754 Millim.

Das Platinsalz, $(C_{10}H_{10}N_2\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet lange, bei 147° schmelzende Nadeln, die sich bei 150° zersetzen.

1-Phenyl-5-äthylpyrrazol (?). Aus Propionylacetaldehyd, $(CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHO)$ und Phenylhydrazin (23). Farbloses, bei 273—275° siedendes, farbloses Oel; Dichte bei 15° = 1·064.

1-Phenyl-5-propylpyrrazol (?). Aus Butyrylacetaldehyd und Phenylhydrazin. Farbloses, bei 279—281° siedendes Liquidum. Dichte bei 15° = 1·0435.

1-Phenyl-5-hexylpyrrazol (?). Aus Heptyrylacetaldehyd und Phenylhydrazin. Dickes, bei 318—320° siedendes Oel.

1, 3-Diphenylpyrrazol, $C_3H_2C_6H_5N_2C_6H_5$. Aus der 1-3-Diphenylpyrrazol-2, 4-dicarbonsäure (24) oder aus dem Hydrazon des Benzoylacetaldehyds, $[C_6H_5-CO-CH_2-CH(N_2HC_6H_5)]$ (25). Krystallmasse, die bei 56° schmilzt und bei 337° unter 736 Millim. siedet. Es ist noch nicht sichergestellt, ob es nicht das 1-5-Diphenylpyrrazol darstellt. — Ein anderes Diphenylpyrrazol, welches von L. CLAISEN aus der Diphenylpyrrazolcarbonsäure erhalten wurde, ist ein lichtgelbes, nicht erstarrendes Oel, welches unzersetzt bei 335—336° siedet.

1-Phenyl-3, 5-dimethylpyrrazol, $C_3H(CH_3)_2N_2C_6H_5$. Aus der entsprechenden Carbonsäure (26) oder aus Acetylaceton, $(CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3)$, und Phenylhydrazin. In Wasser unlösliches Oel. Aus Säurelösungen durch Wasser fällbar. Siedet bei 273° unter 754 Millim. Mit Natrium und Alkohol giebt es das entsprechende Pyrrazolinderivat und 3, 5-Dimethylpyrrazol (8).

Das Platindoppelsalz, $[(C_{11}H_{13}N_2Cl)_2PtCl_4 + 4H_2O]$, bildet prismatische Krystalle, die bei 100° 3 Mol. Wasser verlieren und bei 130—140° wasserfrei werden. Schmilzt unter Zersetzung bei 186°. Nach neueren Untersuchungen enthält dieses Salz nur 2 Mol. Krystallwasser und giebt beim Erhitzen auf 210—230° ein hellgelbes, unlösliches, nach der Formel $[C_3H(CH_3)_2N_2C_6H_5]_2PtCl_2$ zusammengesetztes Pulver, welches auch beim Kochen des freien Pyrrazols mit Natriumchloroplatinat entsteht.

Das Jodmethylat, $[C_{11}H_{12}N_2CH_3J]$, schmilzt bei 190° unter Zersetzung. Mit feuchtem Silberoxyd erhält man das Hydrat, aus welchem ein bei 220° sich zersetzendes Chloroplatinat dargestellt wurde.

1-Phenyl-3, 5-dimethyl-4-brompyrrazol, $C_3Br(CH_3)_2N_2C_6H_5$. Aus Phenyldimethylpyrrazol beim Bromiren in essigsaurer Lösung (32). Hellgelbes, nicht erstarrendes Oel. Ist nicht unzersetzt flüchtig. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht die 1-Phenyl-4-brompyrrazol-3, 5-dicarbonsäure.

1-Phenyl-4-methyl-5-äthylpyrrazol (?), $C_3H(CH_3)(C_2H_5)N_2C_6H_5$. Aus Propionylpropionaldehyd, $C_2H_5CO\cdot(CH_3)CH\cdot CHO$, mit Phenylhydrazin und durch Reduktion des Diazoderivats des Amidomethyläthylphenylpyrrazols (14). Farbloses, bei 282—284° siedendes Oel. Dichte bei 15° 1·0476.

Das Chloroplatinat, $[C_3H(CH_3)(C_2H_5)N_2C_6H_5\cdot HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet gelbrothe Blätter, die sich bei 160° in die Verbindung $[C_3(CH_3)(C_2H_5)N_2C_6H_5]_2PtCl_2$ verwandeln.

1-Phenyl-3-äthyl-4-methyl-5-amidopyrrazol, $C_3(CH_3)(C_2H_5)(NH_2)N_2C_6H_5$, aus Phenylhydrazin und Methylpropionylacetonitril (27). Rhombische Krystalle, die bei 81° schmelzen. Siedep. 330° ohne Zersetzung.

1-Phenyl-3-äthyl-4-methyl-5-oxypyrrazol, $C_3(CH_3)(C_2H_5)(OH)N_2C_6H_5$, beim Zersetzen des Diazophenylmethyläthylpyrrazols mit Wasser. Schmilzt bei 104°.

1, 3-Diphenyl-5-methylpyrrazol, $C_3H\cdot C_6H_5\cdot CH_3N_2\cdot C_6H_5$. Neben dem Pyrrazolinderivat durch Erhitzen des Hydrazons des Benzalacetons (26) (s. auch Bd. IV, pag. 257).

1-Phenyl-3-benzyl-5-methylpyrrazol, $C_3H\cdot CH_3\cdot C_7H_7\cdot N_2C_6H_5$, s. Bd. IV, pag. 258.

1, 3, 5-Triphenylpyrrazol, $C_3H(C_6H_5)_2N_2C_6H_5$. Aus Dibenzoylmethan mit Phenylhydrazin (28). Schmilzt bei 137°. Krystallisirt aus Aether in grossen Tafeln; aus verdünntem Alkohol erhält man krystallalkoholhaltige Blättchen, die keinen konstanten Schmelzpunkt zeigen. Mit Natrium und Alkohol giebt es das Pyrrazolinderivat. In ätherischer Lösung giebt es mit salpetriger Säure ein

grüngefärbtes Nitrosoderivat, ($C_{21}H_{15}N_3O$), welches bei 183° schmelzende Nadeln darstellt.

Das Jodmethylat, ($C_{21}H_{16}N_2 \cdot CH_3J$), bildet weisse Nadeln, die sich bei 176° zersetzen.

1, 3, 5-Triphenyl-4-brompyrrazol, $C_3Br(C_6H_5)_2NC_6H_5$. Aus Triphenylpyrrazol und Brom in Chloroformlösung. Glänzende, bei 142° schmelzende Nadeln. Wird von wässrigem und alkoholischem Kali nicht verändert.

1-3-4 oder 1-4-5-Triphenylpyrrazol, $C_3H(C_6H_5)_2N_2C_6H_5$. Aus Phenylhydrazin und Dibenzoylcynamen (33, 24). Feine, farblose Nadeln. Schmp. 206°.

1, 3, 5-Triphenyl-4-benzolazopyrrazol, $C_3(C_6H_5)_2(N_2C_6H_5)N_2C_6H_5$, entsteht aus Diphenyltriketon, $[C_6H_5 \cdot (CO)_3 \cdot C_6H_5]$, mit Phenylhydrazin. Orangegelbe Prismen, die bei 156—157° schmelzen (34).

2. Ketonartige Pyrrazolderivate.

Wie beim Pyrrol und Indol lassen sich auch im Pyrrazolkern die Methinwasserstoffe durch Säureradikale ersetzen. Die folgenden Verbindungen sind alle durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die betreffenden Pyrrazole erhalten worden (29).

1-Phenyl-4-acetylpyrrazol, $C_3H_2(COCH_3)N_2C_6H_5$. Aus Phenylpyrrazol (10 Thl.) und Acetylchlorid (40 Thle.) durch Erhitzen im Rohr auf 140—150° während 8 Stunden. Kleine, bei 121·5—122·5 schmelzende Nadeln, die von Kalilauge bei Siedehitze nicht gespalten werden. Mit der berechneten Menge Brom liefert es das Monobromprodukt $C_3H_2(COCH_2Br)N_2C_6H_5$, welches weisse, seideglänzende, bei 131—132° schmelzende Nadeln darstellt (30). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht daraus die Ketonsäure, $C_3H_2(COCOOH)N_2C_6H_5$, welche in gelblichen, bei 168° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Oxim, $C_3H_2[C(NOH)CH_3]N_2C_6H_5$. Kleine, bei 129—131° schmelzende Nadeln, die schon bei 105° erweichen. Wird von siedender Salzsäure in die Componenten zerlegt.

Hydrazon, $C_3H_2[C(N_2HC_6H_5)CH_3]N_2C_6H_5$. Gelbe Nadeln, welche bei 142—144° unter Zersetzung schmelzen.

1-Phenylbenzoylpyrrazol, $C_3H_2(COC_6H_5)N_2C_6H_5$. Aus Phenylpyrrazol und Benzoylchlorid durch Erhitzen auf 240—250°. Weisse, bei 122—123° schmelzende Nadeln.

Oxim, $C_3H_2[C(NOH)C_6H_5]N_2C_6H_5$. Glänzende, bei 152—154° schmelzende Tafeln. Durch Kochen mit Salzsäure zerlegbar.

Hydrazon, $C_3H_2[C(N_2HC_6H_5)C_6H_5]N_2C_6H_5$. Kleine, gelbe Nadeln, die bei 138—140° unter Zersetzung schmelzen.

3. Pyrrazolcarbonsäuren.

3, 4, 5-Pyrrazoltricarbonsäure, $C_3(COOH)_3N_2H$. Der Trimethylester dieser Säure wurde von Ed. Büchner (4) durch Behandlung von Acetylendicarbonsäureester mit Diazoessigester erhalten und daher Acetylendicarbondiazoessigester genannt

$$C_2(CO_2CH_3)_2 + N_2{:}CH \cdot COOCH_3 = C_3H(CO_2CH_3)_3N_2.$$

Zur Darstellung des Trimethylesters versetzt man 2 Grm. Acetylendicarbonsäuredimethylester mit 1·4 Grm. Diazoessigmethylester und fügt sogleich, unter Abkühlen, das gleiche Volum Aether hinzu. Nach einer Stunde verdunstet man den Aether auf dem Wasserbade und verseift die erhaltene farblose Krystall-

masse mit verdünnter Schwefelsäure, um die freie Pyrrazoltricarbonsäure zu erhalten. Letztere bildet farblose, bei 233° schmelzende Nadeln, die in kaltem Wasser wenig löslich sind. Mit den Alkalien bildet die Säure schwer lösliche saure Salze. Von Kaliumpermanganat wird sie in der Kälte nicht verändert.

Der Trimethylester, $C_3(COOCH_3)_3N_2H$, bildet bei 118° schmelzende, in Aether wenig lösliche Krystalle. Beim Erhitzen auf 220° liefert er das Anhydrid, $C_3(CO_2CH_3)N_2H\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>\!O$, welches bei 70° schmilzt.

Das Mononatriumsalz, $C_6H_3N_2O_6Na$, bildet schwerlösliche, seideglänzende Nadeln.

Das Silbersalz, $C_6HN_2O_6Ag_3$, ist ein weisser, schwer löslicher Niederschlag.

Phenylpyrrazoldicarbonsäure, $C_3(C_6H_5)(COOH)_2N_2H$, wird aus ihrem Ester erhalten, welcher aus Phenylpropiolsäureester und Diazoessigester durch Addition entsteht. Bei 235—240° schmelzende, farblose Nadeln, die sich leicht gelb färben. Bei 290—300° zerfällt sie in Phenylpyrrazol und Kohlensäure.

Die 1-Phenylpyrrazolcarbonsäuren lassen sich leicht aus den Homologen des 1-Phenylpyrrazols durch Oxydation erhalten.

$$C_3(CH_3)_2HN_2\cdot C_6H_5 \longrightarrow C_3(COOH)_2HN_2\cdot C_6H_5.$$

Andere Bildungsweisen derselben sind im ersten Abschnitt schon erörtert worden.

Die Pyrrazolcarbonsäuren spalten durch Erhitzen leicht Kohlensäure ab und verwandeln sich in die entsprechenden Pyrrazole.

1-Phenylpyrrazol-(4)-carbonsäure, $C_3H_2(COOH)N_2C_6H_5$. Durch rasche Destillation der Phenylpyrrazoltricarbonsäure, neben wenig Phenylpyrrazol (24) oder durch Oxydation der Säure $C_3H_2(CO\cdot COOH)N_2C_6H_5$ mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Seideglänzende Nadeln, die in Alkohol leicht, in Aether und Wasser minder löslich sind. Schmp. 219—220°. Sublimirt in Nadeln. Zerfällt beim Sieden in CO_2 und Phenylpyrrazol.

Das Silbersalz, $C_{10}H_7N_2O_2Ag$, ist ein weisser Niederschlag.

1-Phenylpyrrazol-3-carbonsäure, $C_3H_2(COOH)N_2C_6H_5$, entsteht durch Oxydation des 1-Phenyl-3-methylpyrrazols (18, 20). Schmilzt bei 143°.

1-Phenylpyrrazol-5-carbonsäure, $C_3H_2(COOH)N_2C_6H_5$, bildet sich bei der Oxydation des entsprechenden Methylphenylpyrrazols. Schmilzt bei bei 183° (18).

1-Phenyl-3-methylpyrrazol-5-carbonsäure, $C_3H(CH_3)(COOH)N_2C_6H_5$. Man erhält diese Säure beim Erhitzen auf 170° von 1 Thl. Phenylmethyloxypyridazon, mit 10 Thle. rauchender Salzsäure (31, 26). Bei 165—166° schmelzende Nadeln, die in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Mineralsäuren löslich sind. Zerfällt bei 200° in 1-Phenyl-3-methylpyrrazol und Kohlensäure.

1-Phenyl-5-methylpyrrazol-3-carbonsäure, $C_3H(CH_3)(COOH)N_2C_6H_5 + H_2O$. Aus dem Aethylester. Letzterer entsteht durch Condensation des Acetonoxalesters mit Phenylhydrazin (17, 14). Krystalle, die, bei 80—90° getrocknet, bei 134—136° schmelzen. Nach neueren Untersuchungen enthält die Säure 1 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 106°. Der Methylester ist flüssig und siedet bei 255—256° unter 109 Millim. Druck. Das Amid schmilzt bei 146° (18). Der Aethylester ist ein dickes Oel.

Diphenylpyrrazolcarbonsäure (?), $C_3H(C_6H_5)(COOH)N_2C_6H_5$. Aus dem Aethylester. Zur Darstellung des letzteren wird Phenacyloxalester, $C_6H_5COCH_2 \cdot COCOOC_2H_5$, in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin erwärmt und die Reactionsmasse in Wasser gegossen. Der aus verdünntem Alkohol krystallisirte Aethylester wird in alkoholischer Lösung mit Natronlauge verseift und die mit Eis gekühlte, vom Alkohol befreite Lösung mit Salzsäure versetzt. Schmilzt bei 185°. Krystallisirt mit einem Molekül Alkohol, das bei 150° entweicht. In Wasser ist die Säure wenig, in Aceton, Essigäther und Chloroform leicht löslich. Die neutrale Ammonsalzlösung giebt mit Silbernitrat, essigsaurem Blei, Zink und Kupfer Niederschläge. Bei 250° zerfällt die Säure in Kohlendioxyd und Diphenylpyrrazol.

Der Aethylester bildet bei 90° schmelzende Prismen, die gegen 400° z. Thl. unverändert destilliren.

1-Phenyl-3, 5-dimethylpyrrazol-4-carbonsäure, $C_3(CH_3)_2(CO_2H)N_2C_6H_5$. Aus dem Aethylester, welcher entweder durch Destillation des Hydrazons des Aethylidenacetessigesters:

$$CH_3 - C(N_2HC_6H_5) - C(CHCH_3) - CO_2C_2H_5$$
$$= H_2 + C_3(CH_3)_2(COOC_2H_5)N_2C_6H_5$$

oder durch Behandlung des Acetylacetessigesters mit Phenylhydrazin (26) entsteht. Bildet Krystallnadeln, die bei 197° schmelzen. Die Alkalisalze werden schon durch Kohlensäure zerlegt. Mit Silber-, Kupfer-, Quecksilber- und Bleisalze erhält man Fällungen. Die Säure zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Kohlensäure und Phenyldimethylpyrrazol.

Der Aethylester ist eine krystallinische Masse, die bei 70° schmilzt und bei 260—280° unter 250 Millim. Druck siedet.

Methyldiphenylpyrrazolcarbonsäure, $C_3(CH_3)(C_6H_5)(CO_2H)N_2C_6H_5$. S. Bd. IV, pag. 257 und 259.

1-Phenyl-3-pyrryl-5-pyrrazolcarbonsäure, $C_3H(C_4H_3NH)(COOH)N_2C_6H_5$, bildet sich aus ihrem Ester, welcher durch Condensation des Pyrroylbrenztraubensäureesters, $(C_4H_3NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOC_2H_5)$, mit Phenylhydrazin entsteht. Grosse, weisse, bei 215° schmelzende Nadeln. Der Aethylester schmilzt bei 168° und giebt in alkoholischer Lösung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure eine violettrothe Färbung (35).

1-Phenylpyrrazol-3, 5-dicarbonsäure, $C_3H(COOH)_2N_2C_6H_5$. Entsteht durch Oxydation des entsprechenden Dimethylphenylpyrrazols, mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (32). Weisse Blättchen, die in Wasser, Benzol, Ligroïn und Chloroform schwer löslich sind. Die Säure löst sich leicht in Aether und besser noch in Eisessig und Alkohol. Schmilzt bei 255—256° unter Zersetzung.

Das Ammonsalz, $C_3H(CO_2NH_4)_2N_2C_6H_5$, bildet leicht lösliche Blättchen, die bei 210—212° schmelzen. Blei- und Silbersalz sind amorphe Niederschläge, die beim Kochen mit Wasser krystallinisch werden. Das Barytsalz ist zerfliesslich und wird aus wässriger Lösung mit Alkohol flockig gefällt.

1-Phenyl-4-brompyrrazol-3, 5-dicarbonsäure, $C_3Br(COOH)_2N_2C_6H_5$. Durch Bromirung der Phenylpyrrazoldicarbonsäure oder Oxydation des Dimethylphenylbrompyrrazols erhältlich. Kleine Warzen, die bei 244° schmelzen und dabei in Kohlendioxyd und Phenylhrompyrrazol zerfallen.

Das Ammonsalz, $C_3Br(COONH_4)_2N_2C_6H_5$, bildet kleine, weisse, leicht

lösliche Nadeln, die bei 190—192° schmelzen. Das Silbersalz und das Bleisalz sind weisse Niederschläge; das Barytsalz ist amorph und zerfliesslich.

1-Phenyl-5-methylpyrrazol-3,4-dicarbonsäure, $C_3 \cdot CH_3(COOH)_2 N_2C_6H_5$. Wird durch Oxydation der Dimethylphenylmonocarbonsäure erhalten (18). In Wasser, Alkohol und Essigsäure löslich; wenig in Aether. Bildet kleine, bei 198° schmelzende Nadeln, dabei in Kohlensäure und Methylphenylpyrrazol zerfallend.

1, 3-Diphenylpyrrazol-4, 5-dicarbonsäure, $3[C_3(C_6H_5)(CO_2H)_2 N_2C_6H_5] \cdot H_2O$. Entsteht bei der Oxydation der Diphenylmethylpyrrazolmonocarbonsäure mit Kaliumpermanganat (24, 18). Seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 217—218°. In Wasser, Aether und Ligroïn wenig löslich.

Das Ammonsalz, $[C_{15}H_{10}N_2(COOH)(COONH_4)]$, krystallisirt in Nadeln, die bei 270° unter Zersetzung schmelzen. Das Barytsalz, $[C_{15}H_{10}N_2(CO_2)_2Ba + H_2O]$, bildet in Wasser wenig lösliche Nadeln. Das Calciumsalz, $[C_{15}H_{10}N_2(CO_2)_2Ca + 2H_2O]$, scheidet sich in kleinen Nadeln beim Erwärmen der Ammonsalzlösung mit Chlorcalcium aus.

1-Phenylpyrrazol-3, 4, 5-tricarbonsäure, $C_3(COOH)_3N_2C_6H_5 + H_2O$. Bei der Oxydation der Methylphenylpyrrazoldicarbonsäure mit Chamaeleon (24, 18). Weisse Nädelchen, die bei 135° wasserfrei werden. In Aether und Chloroform schwer, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmilzt bei 184° und giebt bei höherer Temperatur das Phenylpyrrazol,

Das Barytsalz, $[C_{12}H_6N_2O_6Ba + \frac{1}{2}H_2O]$, bildet farblose Blättchen, welche beim Erwärmen der Ammonsalzlösung mit Chlorbaryum entstehen.

II. Pyrrazolinderivate.

Pyrrazoline entstehen durch Reduction der Pyrrazolderivate mit Natrium und Alkohol. Von dieser Regel machen jedoch das Pyrrazol selbst und das 1-Orthotolylpyrrazol eine Ausnahme. — Es sind ferner Pyrrazoline durch direkte Synthese erhalten worden.

Acroleïn und Mesityloxyd (3, 36, 10) geben mit aromatischen Hydrazinen zunächst Hydrazone, die sich weiterhin in Pyrrazoline umlagern:

$$\text{I. } CH_2{:}CH-CHO+H_2N-NHR' = H_2O+CH_2{:}CH-CH{:}N-NHR',$$

$$\text{II. } CH_2{:}CH-CH{:}N-NHR' = \begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH \\ \;| \qquad\qquad\quad \| \\ N \text{———————} N \\ R' \end{array}$$

$$\text{I. } (CH_3)_2{:}C{:}CH \cdot CO \cdot CH_3+H_2N-NHR' = H_2O+(CH_3)_2{:}C{:}CH-\begin{array}{l} C \cdot CH_3 \\ \| \\ N-NHR' \end{array}$$

$$\text{II. } (CH_3)_2{:}C{:}CH-\begin{array}{c} C-CH_3 \\ \| \\ N-NHR' \end{array} = \begin{array}{l} (CH_3)_2 \\ \| \\ C-CH_2-C-CH_3 \\ | \qquad\qquad \| \\ N \text{—————} N \\ | \\ R' \end{array}$$

Einige Hydrazone aromatischer Aldehyde erleiden diese Umlagerung nur bei der Destillation, wie z. B. das Hydrazon des Zimmtaldehyds (37, 27):

$$\begin{array}{r} C_6H_5-CH{:}CH-CH \\ \| \\ C_6H_5 \cdot HN-N \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH_2-CH \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\; \| \\ C_6H_5-N \text{—————} N \end{array}$$

Die Pyrrazoline sind schwache Basen, die aus ihren Lösungen in concentrirten Säuren durch Wasser gefällt werden. Mit Oxydationsmitteln geben sie

charakteristische Färbungen, welche zur Erkennung der Pyrrazolderivate verwendet werden können (KNORR'sche Reaction).

Die tertiären Pyrrazolinbasen liefern bei der Reduction substituirte Trimethylendiaminbasen (3).

$$C_3H_5N_2R + 2H_2 = (CH_2)_3\begin{matrix}<NH_2\\<NHR\end{matrix}.$$

1-Phenylpyrrazolin, $C_3H_5N_2C_6H_5$. Aus Acroleïn und Phenylhydrazin oder durch Reduction des 1-Phenylpyrrazols (3, 36, 10). Grosse, farblose, rhombische Tafeln, welche bei 51—52° schmelzen und unter 754 Millim. Druck bei 51—52° sieden. In Aether, Alkohol und Benzol leicht, in Wasser weniger löslich. Eine wässrige Lösung, welche 1 Thl. Phenylpyrrazolin auf 25000 Thle. Wasser enthält, giebt noch mit Kaliumbichromat eine blaue Färbung. Bei der Reduction entsteht Phenyltrimethylendiamin.

1-Phenylbibrompyrrazolin, $C_3H_3Br_2N_2C_6H_5$. Bei der Bromirung des Phenylpyrrazolins in Chloroformlösung in der Kälte. Farblose, bei 92—93° schmelzende Blättchen. Mit Kaliumbichromat färbt sich die Lösung wie die der nicht gebromten Base.

1-Phenylbromoxyäthylpyrrazolin, $C_3H_3Br(OC_2H_5)N_2C_6H_5$. Aus Bibromphenylpyrrazolin mit 10proc. alkoholischer Kalilösung. Lichtgelbe, bei 65—66° schmelzende Prismen.

1-Paratolylpyrrazolin, $C_3H_5N_2 \cdot C_7H_7$. Aus Acroleïn und p-Tolylhydrazin oder durch Reduction, mit Natrium und Alkohol, des p-Tolylpyrrazol (3). Perlglänzende Tafeln, welche bei 60·5° schmelzen und bei 281—282° sieden. Schwache Base; bei der weiteren Reduction liefert sie p-Tolyltrimethylendiamin.

1-Orthotolylpyrrazolin, $C_3H_5N_2C_7H_7$. Aus Acroleïn und o-Tolylhydrazin. Lichtgelbes, bei 271° siedendes Oel. Bei —15° erstarrt es nicht, hat bei 0° die Dichte 1·084. Liefert bei der Reduction mit Natrium und Alkohol o-Tolyltrimethylendiamin.

1-Phenyl-3-methylpyrrazolin, $C_3H_4 \cdot CH_3N_2C_6H_5$. Entsteht durch Reduction des entsprechenden Pyrrazol mit Natrium und Alkohol (31). Bei 73—75° schmelzende Nadeln.

1, 5-Diphenylpyrrazolin, $C_3H_4 \cdot C_6H_5N_2C_6H_5$. Bei der Destillation des Phenylhydrazons des Zimmtaldehyds (37). Glänzende, in Wasser unlösliche, in Ligroïn schwer, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht lösliche Nadeln, die bei 137—138° schmelzen. Die alkoholische Lösung zeigt eine schwach blaue Fluorescenz. In saurer Lösung färbt es sich bei der Oxydation fuchsinroth.

1-Phenyl-3, 5-dimethylpyrrazolin, $C_3H_3(CH_3)_2N_2C_6H_5$. Aus dem entsprechenden Pyrrazol (26) oder aus Aethylidenaceton mit Phenylhydrazin. Gegen 290° siedendes Liquidum.

1, 3-Diphenyl-5-methylpyrrazolin, $C_3H_3(CH_3)(C_6H_5)N_2C_6H_5$. Aus dem entsprechenden Pyrrazol (16). Bei 109° schmelzende Prismen. Nur in concentrirten Säuren löslich. Mit salpetriger Säure giebt es eine carminrothe Färbung, die beim Alkalizusatz verschwindet.

1, 5-Diphenyl-3-methylpyrrazolin, $C_3H_3(CH_3)(C_6H_5)N_2C_6H_5$. Aus dem entsprechenden Pyrrazol. Flüssig, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 350°. Seine Lösungen fluoresciren stark blau; mit salpetriger Säure giebt es eine intensive Blaufärbung.

1, 3, 5-Triphenylpyrrazolin, $C_3H_3(C_6H_5)_2N_2C_6H_5$. Bei der Reduction des entsprechenden Pyrrazols und bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzalacetophenon (28). Feine, bei 134—135° schmelzende Nadeln. In

Lösung blau fluorescirend. Giebt mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung eine bei 175—176° schmelzende Nitroverbindung, $C_{21}H_{17}N_3O_2$, bei weiterer Einwirkung erhält man das entsprechende Pyrrazol.

1, 3, 5-Triphenyltribrompyrrazolin, $C_3Br_3(C_6H_5)_2N_2C_6H_5$. Schmilzt bei 179°. Wird von alkoholischem Kali angegriffen.

1-Phenyl-3, 5-trimethylpyrrazolin, $C_3H_2(CH_3)_3N_2C_6H_5$. Aus Mesityloxyd und Phenylhydrazin (36). Gelbes Oel, das sich bei der Oxydation in salzsaurer Lösung violettroth färbt.

Das Chloroplatinat, $(C_{12}H_{16}N_2\cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein gelber Niederschlag.

Pyrrazolincarbonsäuren.

Wurden durch Addition von Diazoessigester an ungesättigte Säuren erhalten (6, 38). Die Reaction lässt sich folgendermaassen verdeutlichen:

$$\underset{\text{Acrylsäureester}}{CH_2{:}C-COOCH_3} + \underset{\text{Diazoessigester}}{CH{:}N_2-COOCH_3} = \begin{array}{ccc} H_2\cdot C & — & C\cdot COOCH_3 \\ | & & \| \\ COOCH_3\cdot CH & & N \\ & \diagdown NH \diagup & \end{array}$$

$$\underset{\text{Fumarsäureester}}{\begin{array}{l} CH-COOCH_3 \\ \| \\ CH-COOCH_3 \end{array}} + \underset{\text{Diazoessigester.}}{CH{:}N_2-COOCH_3} = \begin{array}{ccc} COOCH_3\cdot CH & — & C\cdot COOCH_3 \\ | & & \| \\ COOCH_3\cdot CH & & N \\ & \diagdown NH \diagup & \end{array}$$

Diese Säuren sind unbeständig und zerfallen beim Erhitzen in Stickstoff und Trimethylenderivate.

3, 5-Pyrrazolindicarbonsäure, $C_3H_3(COOH)_2N_2H$, lässt sich aus ihrem Dimethylester durch Verseifung mit methylalkoholischem Kali in der Kälte erhalten; das entstehende Kalisalz wird mit Schwefelsäure zerlegt (6). Farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle; lässt sich aus wässriger Lösung mit Aether nicht ausziehen. Schmp. 242° unter Zersetzung. Die ammoniakalische Lösung der Säure wird durch Silbernitrat weiss gefällt; das Silbersalz, sowie das Bleisalz sind in kochendem Wasser etwas löslich. Essigsaurer Baryt verursacht keine, essigsaures Kupfer eine olivengrüne Fällung.

Der Dimethylester, $C_3H_3(COOCH_3)_2N_2H$, entsteht aus Acrylsäuremethylester und diazoessigsaurem Methyl und schmilzt bei 94°. Bildet zwei Silberverbindungen $C_3H_3(COOCH_3)_2N_2Ag$ und $C_7H_8N_2O_4Ag_2$, wovon die erste eine gelbe, die zweite eine braune Fällung darstellt. Beim Erhitzen liefert der Dimethylester, unter Stickstoffentwicklung, Trimethylendicarbonsäureester.

3, 4, 5-Pyrrazolintricarbonsäure, $C_3H_2(COOH)_3N_2H$, lässt sich aus ihrem Methylester darstellen; das durch Verseifung gewonnene Kalisalz wird in das Bleisalz verwandelt, letzteres mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die erhaltene wässrige Säurelösung, um Zersetzung zu vermeiden, im Vacuum eingeengt. In Wasser sehr leicht, in Aether wenig lösliche Nadeln, die bei 84° erweichen und bei 220° unter Zersetzung schmelzen. — Das Barytsalz, $(C_6H_3N_2O_6)_2Ba_3$ und das Silbersalz, $C_6H_3N_2O_6\cdot Ag_3$, sind schwer lösliche Niederschläge.

Der Trimethylester, $C_3H_2(COOCH_3)_3N_2H$, entsteht aus Diazoessigester und Fumarsäureester in Ligroïnlösung (6, 39). Schmilzt bei 61°. Mit ammoniakalischem Silber giebt er eine gelbe Fällung. Beim Erhitzen liefert er unter Stickstoffentwicklung Trimethylentricarbonsäureester.

Mit Ammoniak entsteht das Amid, $C_3H_2(CONH_2)_3NH$, welches farblose Krystallkrusten bildet, die bei 230° unter Zersetzung schmelzen.

Maleïnsäureester giebt mit Diazoessigester wahrscheinlich denselben Pyrrazolin-

tricarbonsäureester, Monobrommaleïnsäureester liefert bei gleicher Behandlung den Pyrrazoltricarbonsäureester.

3, 4, 5-Pyrrazolintricarbonessigsäuremethylester, $C_3H(COOCH_3)_3(CH_2 \cdot COOCH_3)N_2H$, aus Aconitsäuremethylester und Diazoessigester. Bei 105° schmelzende Nadeln. Zerfällt beim Erhitzen wie die obenerwähnten Verbindungen. Die freie Säure ist äusserst unbeständig.

Pyrrazolindicarbonessigsäuremethylester, $C_3H_2(COOCH_3)_2(CH_2 \cdot COOC_2H_5)N_2H$. Aus Itaconsäuremethylester und Diazoessigester. Kleine, bei 92° schmelzende Nadeln.

4- oder 5-Methylpyrrazolintricarbonsäuremethylester, $C_3H(CH_3)(COOCH_3)_3N_2H$. Aus Citraconsäureester und Diazoessigester. Grosse, bei 85—86° schmelzende Prismen.

3-Phenylpyrrazolin-4, 5-dicarbonsäure, $C_3H_2(C_6H_5)(COOH)_2N_2H$, entsteht durch Verseifung ihres Diäthylesters mit wässriger Sodalösung. In Wasser, Alkohol und Aether lösliche, bei 178° unter Zersetzung schmelzende Prismen. — Das Barytsalz ist wasserlöslich, das Kupfersalz ist ein hellgrüner, das Silbersalz ein gelber, flockiger Niederschlag. Bei der Destillation des Silbersalzes erhält man 3-Phenylpyrrazol.

Der Diäthylester, $C_3H_2(C_6H_6)(COOC_2H_5)_2N_2H$, entsteht aus Zimmtsäureäthylester und Diazoessigester. Unter 100° schmelzende Krystalle. Giebt nicht die Knorr'sche Pyrrazolinreaction. Zerfällt beim Erhitzen in Stickstoff und Phenyltrimethylendicarbonsäureester. Die Silberverbindung $C_{15}H_{17}N_2O_4Ag$, ist ein ölig ausfallender, beim Reiben krystallinisch werdender Niederschlag.

3-Phenylpyrrazolin-4-carbonsäureäthyl-5-carbonsäuremethylester, $C_3H_2(C_6H_5)(COOC_2H_5)(COOCH_3)N_2H$. Aus zimmtsaurem Aethyl und Diazoessigsäuremethylester. In Aether schwer lösliche (2 Grm. in 80 Cbcm.), bei 107° schmelzende Krystalle.

3-Phenylpyrrazolin-4-carbonsäuremethyl-5-carbonsäureäthylester, $C_3H_2(C_6H_5)(COOCH_3)(COOC_2H_5)N_2H$. Aus zimmtsaurem Methyl und Diazoessigsäureäthylester. In Aether etwas leichter löslich, als die isomere Verbindung (2 Grm. in ca. 22 Cbcm.). Schmilzt bei 76°.

3-Phenylpyrrazolin-4, 5-dicarbonsäuremethylester, $C_3H_2(C_6H_5)(COOCH_3)_2N_2H$. Aus zimmtsaurem Methyl und Diazoessigsäuremethylester. Farblose, bei 105° schmelzende Prismen.

III. Pyrrazolonderivate.

Leiten sich ausschliesslich von dem Pyrrazolon (1, 40).

```
CH2 —— CH            CH ═══ CH
|      ||             |      |
CO     N     oder    CO     NH
  \   /                \   /
   NH                   NH
```

ab, während von dem ketonartigen Pyrrazolon

```
CO —— CH
|      ||
CH2    N
  \   /
   NH
```

keine Derivate bekannt sind*).

*) Es liesse sich vielleicht als ein solches das 1-Phenyl-3-methyl-4-keto-pyrrazolon,

```
CO — CCH3
|     ||
CO    N
  \  /
  NC6H5
```

, betrachten, welches als das Isatin der Pyrrazolreihe aufzufassen ist.

Pyrrazolone wurden von L. KNORR aus Acetessigäther und Phenylhydrazin erhalten und würde nach ihm die Reaction in folgender Weise zu deuten sein:

$$\text{I.}\quad CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5+H_2N-NH\cdot C_6H_5 = H_2O + CH_3-\underset{\underset{\displaystyle N-NH\cdot C_6H_5}{\|}}{C}-CH_2-COOC_2H_5$$

$$\text{II.}\quad CH_3-\underset{\underset{\displaystyle N-NH\cdot C_6H_5}{\|}}{C}-CH_2-COOC_2H_5 = C_2H_6O + \begin{array}{c} CH_3C - CH_2 \\ \| \quad\quad | \\ N \quad CO \\ \diagdown \; \diagup \\ N\cdot C_6H_5 \end{array}$$

Nach NEF (40) hingegen würde die Einwirkung anders verlaufen, indem angenommen wird, dass der Acetessigester in der desmotropen Hydroxylform die Umbildung erleidet:

$$\text{I.}\quad CH_3-C(OH):CH-COOC_2H_5+H_2N-NH\cdot C_6H_5 = H_2O + CH_3-\underset{\underset{\displaystyle NH-NH\cdot C_6H_5}{|}}{C}:CH-COOC_6H_5$$

$$\text{II.}\quad CH_3-\underset{\underset{\displaystyle NH-NH-C_6H_5}{|}}{C}:CH-COOC_2H_5 = C_2H_6O + \begin{array}{c} CH_3-C=CH \\ | \quad\quad | \\ HN \quad CO \\ \diagdown \; \diagup \\ N\cdot C_6H_5 \end{array}$$

Diese Deutung giebt von der Bildung des Antipyrins aus dem symmetrischen Methylphenylhydrazin (41) und von der Methylirung des Methylphenylpyrrazolon bei der Darstellung des Antipyrins eine einfache Erklärung.

3-Methyl-5-Pyrrazolon, $C_3(CH_3)H_2ON_2H$. Aus Acetessigester und Hydrazinhydrat in wässriger Lösung (42). Glänzende Prismen oder weisse Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem. Schmilzt bei 215° und ist sublimirbar. In verdünnten Säuren und Basen schwer löslich. Mit Silbernitrat liefert es eine weisse Fällung.

1-Phenyl-4-Phenylhydrazin-pyrrazolon, $C_3H(N_2HC_6H_5)ON_2C_6H_5$. Aus der entsprechenden Carbonsäure (43). Gelbbraune, bei 150° schmelzende Krystalle.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrrazolon, $C_6H_5N\begin{array}{l}\diagup CO-CH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ \diagdown N=C-CH_3\end{array}$. Als Methyloxychinizin auf pag. 224 des V. Bandes schon beschrieben.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrrazolon-4-tartronylharnstoff,

$$C_3H(CH_3)ON_2C_6H_5\cdot COH\begin{array}{l}\diagup CO-NH\diagdown \\ \quad\quad\quad\quad\quad CO \\ \diagdown CO-NH\diagup\end{array} + 3H_2O.$$

Aus dem Pyrrazolon mit Alloxan (44). Lange Nadeln. Giebt mit ammoniakalischem Silber eine weisse Fällung. Die Lösung in Aetzkali liefert beim Ansäuern mit Essigsäure die entsprechende Imidverbindung

$$C_3HCH_3ON_2C_6H_5\cdot COH\begin{array}{l}\diagup CO\diagdown \\ \quad\quad\quad NH. \\ \diagdown CO\diagup\end{array}$$

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrrazolon-4-azobenzol, $[C_3(CH_3)ON_2C_6H_5]:N-NHC_6H_5$. Aus Methylphenylpyrrazolon und Diazobenzolchlorid in saurer oder alkalischer Lösung (1) oder durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Thioacetessigester (45). Rothgelbe, bei 156° schmelzende Nadeln. Liefert

bei der Reduction mit Zink und Essigsäure das entsprechende Methylphenyl-amidopyrrazolon, $C_6H_5-N\begin{matrix} \diagup CO-CH\cdot NH_2 \\ \diagdown N=C-CH_3 \end{matrix}$.

1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-pyrrazolon. Auf pag. 226 des V. Bandes schon beschrieben.

Methylen-bis-1-Phenyl-3-methyl-5-pyrrazolon, $CH_2[C_3H(CH_3)ON_2\cdot C_6H_5]_2$. Aus Methylphenylpyrrazolon und Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure. Giebt mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung das Methylenbis-antipyrin (44).

1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-pyrrazolon, $C_3H(CH_3)(C_2H_5)ON_2C_6H_5$. Auf pag. 226, Bd. V, beschrieben.

1, 3-Diphenylpyrrazolon, $C_3H_2(C_6H_5)ON_2C_6H_5$. Aus Benzoylessigester und Phenylhydrazin (46). Wenig löslich in Wasser und Aether; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigsäure und Benzol. Schmilzt bei 137°. Schwache Säure und schwache Base.

Das salzsaure Salz, $C_{15}H_{12}N_2O\cdot HCl$, bildet lange, in Alkohol lösliche Nadeln.

Das saure Sulfat, $C_{15}H_{12}N_2O\cdot H_2SO_4$, ist ein weisses, bei 237° sich zersetzendes Pulver.

Das Isonitrosodiphenylpyrrazolon, $C_3(NOH)O(C_6H_5)N_2C_6H_5$. Entsteht als rother Niederschlag bei Behandlung der schwefelsauren Lösung des Diphenylpyrrazolons mit Natriumnitrit. Schmilzt bei 197—200°.

Diphenylpyrrazolonazobenzol, $C_3H(N_2C_6H_5)(C_6H_5)ON_2C_6H_5$. Beim Behandeln des Diphenylpyrrazolons in essigsaurer Lösung mit Diazobenzolchlorid. Bei 170—171° schmelzende Nadeln.

Bis-diphenylpyrrazolon, $(C_3H\cdot C_6H_5\cdot O\cdot N_2\cdot C_6H_5)_2$. Durch Oxydation des Diphenylpyrrazolons mit Phenylhydrazin. Schmilzt über 300°.

1, 3-Diphenyl-4-benzyliden-5-pyrrazolon, $C_3(C_6H_5)(CHC_6H_5)\cdot ON_2C_6H_5$. Aus Diphenylpyrrazolon mit Benzaldehyd (46). Bei 147° schmelzende Nädelchen.

Benzyliden-bis-diphenylpyrrazolon, $[C_3(C_6H_5)H\cdot ON_2C_6H_5]_2CH\cdot C_6H_5$. Beim Erhitzen eines Ueberschusses von Diphenylpyrrazolon mit Benzaldehyd oder aus Diphenylbenzylidenpyrrazolon mit Ammoniak oder Phenylhydrazin. Schmilzt bei 220°.

1-Phenyl-3-methyl-4-dimethylpyrrazolon, $C_6H_5N\begin{matrix} \diagup CO-C(CH_3)_2 \\ \diagdown N=CCH_3 \end{matrix}$. Aus Dimethylacetessigester und Phenylhydrazin (1) oder bei der direkten Methylirung des Methylphenylpyrrazolons mit Jodmethyl und Natriummethylat. Quadratische Krystalle, die bei 55—56° schmelzen. Siedet unter 745 Millim. Druck bei 300—303° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Reagirt nicht mit Eisenchlorid, salpetriger Säure und Jodmethyl. Schwache Base. Nach der Reduction mit Natrium und Alkohol giebt es mit Oxydationsmitteln eine fuchsinrothe Färbung.

1-Phenyl-2, 3-dimethylpyrrazolon, $C_6H_5N\begin{matrix} \diagup CO-CH \\ \diagdown N-C\cdot CH_3 \\ \;\; CH_3 \end{matrix}$ (Antipyrin). Siehe Bd. V, pag. 225. Der Körper wurde daselbst unter dem Namen Dimethyloxychinizin beschrieben.

Antipyrintartronylharnstoff, $C_3(CH_3)ONCH_3NC_6H_5 \cdot COH \begin{smallmatrix} \diagup CO-NH \\ \\ \diagdown CO-NH \end{smallmatrix} \rangle CO$.

Aus Antipyrin und Alloxan. Trikline Krystalle. Giebt ein Silbersalz $C_{15}H_{13}N_4O_5Ag$. Mit Kali liefert es das

Antipyrintartronylimid, $C_{11}H_{11}N_2O \cdot C \cdot OH \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} NH$, welches bei 258° schmilzt.

Methylenbisantipyrin, $(C_{11}H_{11}N_2O)_2CH_2 + H_2O$. Aus Antipyrin und Formaldehyd oder beim Erhitzen der Bisantipyrinessigsäure. Monokline, bei 155—165° schmelzende Krystalle. Bei 130° getrocknet, wird es wasserfrei und schmilzt dann bei 179°.

1, 3-Diphenyl-2-methylpyrrazolon, $C_3H(C_6H_5)ONCH_3 \cdot NC_6H_5$. Aus Diphenylpyrrazolon mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung (46). Weisse, bei 150° schmelzende Nadeln.

Das salzsaure Salz, $C_{16}H_{14}N_2O \cdot HCl$, bildet seideglänzende Nadeln.

Das Ferrocyanat, $(C_{16}H_{14}N_2O)_2H_4FeC_6N_6$, ist ein krystallinischer Niederschlag.

Das Pikrat, $C_{16}H_{14}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$, bildet gelbe, bei 170° schmelzende Prismen.

1, 3-Diphenyl-2-methylbrompyrrazolon, $C_{16}H_{13}N_2OBr$. Beim Bromiren des Diphenylmethylpyrrazolons in Chloroformlösung entsteht ein Additionsprodukt, das sich mit Wasser unter Bromwasserstoffentwickelung zersetzt. Schmilzt bei 110—120°.

1-Phenyl-3-anilidobrommethyl-4-methyl-4-anilidopyrrazolon, $C_3(CH_3)(NHC_6H_5)(CHBrNHC_6H_5)ON_2 \cdot C_6H_5$. Krystallinische, bei 80° unter Zersetzung schmelzende Masse (47).

Pyrrazoloncarbonsäuren.

Entstehen durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Ketondicarbonsäureester (48, 49), s. auch V. Bd., pag. 227. — Die Reaction verläuft in zwei Phasen:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + H_2N - N \cdot C_6H_5 = H_2O + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C:N - NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C:N - NHC_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} = C_2H_6O + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C === N \\ | \\ CH_2 - CO \end{array} \rangle N - C_6H_5$$

1-Phenyl-5-Pyrrazolon-3-carbonsäure. Der Aethylester entsteht bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxalessigester. Der Ester bildet kleine Prismen, die bei 180—182° schmelzen. Färbt sich mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung blau.

Die freie Säure löst sich in Alkohol und ist in Wasser und Aether unlöslich. Ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid schwarze Flocken, die sich mit tiefblauer Farbe lösen. Zersetzt sich zwischen 240 und 250°.

1-Phenyl-4-methyl-5-Pyrrazolon-3-carbonsäure,

$$C_6H_5-N\begin{cases}CO-CH\cdot CH_3\\ N=\!=C\cdot COOH\end{cases}.$$

Der Aethylester bildet sich beim Erwärmen von Oxalmethylessigester mit Phenylhydrazin (49). Nadeln, die bei 148—149° schmelzen. Bei der Verseifung erhält man daraus die bei 220—221° schmelzenden Blättchen der freien Säure.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrrazolon-4-essigsäure,

$$C_6H_5-N\begin{cases}CO-CH-CH_2COOH\\ N=\!=C\cdot CH_3\end{cases}.$$

Auf pag. 227, Bd. V als Methyloxychinizinessigsäure beschrieben.

1-Phenyl-4-phenylhydrazin-5-pyrrazolon-3-carbonsäure,

$$C_6H_5-N\begin{cases}CO-C:N_2HC_6H_5\\ N=\!=C\cdot COOH\end{cases}.$$

Bei der Behandlung der Diphenylhydrazindioxyweinsäure mit Essigsäure (43) Schmilzt bei 230—232°.

Bis-antipyrinessigsäure, $[C_3(CH_3)ON\cdot CH_3\cdot NC_6H_5]_2CH\cdot COOH$. Aus Antipyrintartronilimid mit Kali (44). Kleine Prismen, die bei 238° unter Zersetzung schmelzen. Bildet ein Chlorhydrat, $(C_{24}H_{24}N_4O_4\cdot 2HCl + 2H_2O)$, ein Sulfat $(C_{24}H_{24}N_4O_4\cdot H_2SO_4)$, ein Chloroplatinat, $(C_{24}H_{24}N_4O_4HCl)_2PtCl_4$, und ein zerfliessliches Barytsalz, $(C_{24}H_{23}N_4O_4)_2Ba$.

Bisantipyrinacetanilid, $(C_{11}H_{11}N_2O)_2:CH\cdot CONHC_6H_5$. Weisse Nadeln. Schmp. 237°.

IV. Pyrrazinderivate.

Die einzige bisher bekannte Pyrrazinverbindung ist das

1, 3, 5-Triphenyl-2-methylpyrrazin, $C_6H_5-N\begin{cases}CH(C_6H_5)-CH_2\\ N(C_6H_5)-CHCH_3\end{cases}$, welches bei der Reduction des Triphenylpyrrazol-Jodmethylats mit Natrium und Alkohol entsteht. Schmilzt bei 109—110°. Ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Die Lösungen zeigen schwache Fluorescenz. Giebt nicht die Pyrrazolinreactionen.

Folgende zwei Verbindungen leiten sich von dem Oxypyrrazin:

$$\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ | \quad\quad | \\ CO \quad NH\\ \searrow N \swarrow\\ H\end{matrix}$$

ab, das man füglich Pyrrazinon nennen könnte.

Antipyrinbibromid, $C_6H_5N\begin{cases}CO-CHBr\\ N(CH_3)-CBrCH_3\end{cases}$. Entsteht beim Bromiren des Antipyrins in Chloroformlösung. Die Verbindung kann nicht ohne theilweisen Verlust an Bromwasserstoff aus Wasser krystallisirt werden. Schmilzt bei ca. 150°. Löst sich in Alkohol und Chloroform; in Aether und Ligroïn ist es unlöslich. Mit Wasser liefert es unter Bromwasserstoffabspaltung Bromantipyrin (1).

Bisantipyrinessigsäurebibromid,

```
         /CO — CBr — CH — CBr — CO\
C6H5 — N<      |     |     |         >N — C6H5.
         \N ——CBr  CO2H CBr —— N/
          |    |          |      |
         CH3  CH3        CH3    CH3
```

Aus Bisantipyrinessigsäure mit Brom in Essigsäurelösung (44). Kleine, unter Zersetzung bei 149—151° schmelzende Nädelchen, die von Wasser zerlegt werden

L. Balbiano, übersetzt von G. Ciamician.

Pyron *) (vergl. Art. Mekonsäure und Dehydracetsäure). Als Pyronderivate bezeichnet man solche Verbindungen, welche sich von einem sechsgliedrigen, aus 4 Methengruppen, einer CO-Gruppe und einem Sauerstoffatom bestehenden Ringe ableiten lassen. Je nach dem Stellungsverhältnisse der Ketogruppe und des Sauerstoffatoms zu einander unterscheidet man α, β, γ-Pyrone, von denen bislang nur Vertreter der α- und γ- (bisher einfach nur »Pyron« genannt) Verbindung bekannt sind (1).

```
      CH                 CH                 CO
CH /     \ CH      CO /     \ CH      CH /     \ CH
  |       |           |       |          |       |
CO \     / CH      CH \     / CH      CH \     / CH
      O                  O                  O
   α-Pyron            β-Pyron            γ-Pyron.
                   (nicht bekannt)
```

Zur Nomenklatur sei noch bemerkt, dass der Ort, wo Substitution stattfindet, mit α β γ β' α', vom Sauerstoffatom gerechnet, bezeichnet werden soll.

I. α-Pyrone.

α-Pyron, Ost's Cumalon, $C_5H_4O_2$, ist das einfachste, ungesättigte δ-Lacton der Fettreihe; wohl charakterisirter, bei niederer Temperatur erstarrender und unzersetzt siedender Körper (2).

α-Pyron-β'-carbonsäure, Cumalinsäure, $C_6H_4O_4$,

```
      CH
CH /     \ CH
  |       |
CO \     / C·COOH
      O
```
,

wird durch Erhitzen von Aepfelsäure mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Chlorzink erhalten und nach dem Aufhören der Kohlenoxydentwicklung dem Reactionsprodukte durch nicht zu viel Wasser entzogen (3).

Die Cumalinsäure bildet kleine, farblose Prismen, welche bei 205—207° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen, theilweise jedoch unzersetzt sublimiren; sie ist in kaltem Wasser und Aether schwer, in heissem Wasser, Alkohol und

*) 1) Guthzeit und Dressel, Ber. 1889, pag. 1413. 2) Nieme und v. Pechmann, Ann. chem. pharm. 261, pag. 190. 3) v. Pechmann, Ber. 1884, pag. 936. 4) v. Pechmann und Welsh, Ber. 1884, pag. 2384. 5) v. Pechmann, Ber. 1884, pag. 2396. 6) Hantzsch, Ann. chem. pharm. 222, pag. 1. 7) Guthzeit u. Dressel, Ann. chem. pharm. 262, pag. 89. 8) Feist, Ann. chem. pharm. 257, pag. 253. 9) Conrad u. Guthzeit, Ber. 1886, pag. 19; Ber. 1887, pag. 151. 10) Dünschmann u. v. Pechmann, Ann. chem. pharm. 261, pag. 189. 11) Guthzeit u. Epstein, Ber. 1887, pag. 2111. 12) Feist, Ber. 1890, pag. 3726. 13) Feist, Ber. 1890, pag. 3736. 14) Claisen, Ber. 1891, pag. 111. 15) Brühl, Ber. 1891, pag. 2450. 16) Baeyer u. Perkin, Ber. 1884, pag 64. 17) Perkin, Chem. Soc. 47, pag. 278

Eisessig leicht löslich. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen und reducirt ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung in der Hitze. Durch Einwirkung von Alkalien entsteht unter Wasseraufnahme eine Säure, durch Behandlung ihres Esters mit Ammoniak bezw. mit Methylamin unter Wasseraustritt α-Oxynicotinsäure bezw. ν-Methyl-α-oxynicotinsäure (4) (vergl. Bd. IX, pag. 621).

Der Methylester, $C_5H_3O_2 \cdot COOCH_3$, krystallisirt aus Aether in farblosen Blättchen, aus heissem Wasser in langen, farblosen, gefiederten Nadeln, welche bei 74° schmelzen und bei ungefähr 260° unzersetzt destilliren; mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Bromcumalinsäure, $C_5H_2BrO_2 \cdot COOH$, entsteht durch Erwärmen (10 bis 15 Minuten) einer Mischung von feingepulverter Cumalinsäure (10 Thle.), Eisessig (30 Thle.), Brom (12 Thle.) und etwas Jod auf dem Wasserbade, bis nach plötzlich eintretender, reichlicher Bromwasserstoffentwicklung das Brom verschwindet (5).

Die Bromcumalinsäure bildet farblose, glänzende Nadeln vom Habitus der Benzoësäure (aus Aether und aus Wasser von 80—90°), welche bei 176° schmelzen und in kleinen Mengen fast unzersetzt destilliren; sie ist in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform leicht, in Benzol schwerer, in kaltem Wasser und Ligroïn fast nicht löslich. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter lebhafter Kohlensäureentwicklung und Bildung einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Verbindung von äusserst stechendem Geruch. Die Bromcumalinsäure verhält sich gegen Alkalien wie die Cumalinsäure; durch Einwirkung von Ammoniak bezw. von Anilin auf den Methylester entsteht Bromoxynicotin- bezw. Bromphenoxynicotinsäuremethylester.

Der Methylester, $C_5H_2BrO_2 \cdot COOCH_3$, durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung der Bromcumalinsäure mit Salzsäuregas erhalten, krystallisirt aus Holzgeist in derben, prismatischen Nadeln, welche bei 134° schmelzen und unzersetzt destilliren; er ist in Aether schwer, in Alkohol und Benzol leichter, in Wasser gar nicht löslich.

α'γ-Dimethyl-α-pyron, Mesitenlacton, $C_7H_8O_2$,

```
          C·CH3
    CH  /     \  CH
       |       |            ,
    CO  \     /  C·CH3
           O
```

entsteht beim Erhitzen der Isodehydracetsäure für sich auf 245° oder mit der doppelten Menge concentrirter Schwefelsäure auf 160—170° (6), (vergl. auch Citracumalsäure).

Isolirung. Das nach dem zuletzt angegebenen Verfahren entstandene Reactionsprodukt wird mit Wasser verdünnt und das Pyronderivat mit Aether extrahirt.

Das Mesitenlacton krystallisirt in grossen, glänzenden Tafeln, schmeckt bitter und zugleich gewürzhaft und nusskernartig, schmilzt bei 51·5° und siedet bei 245° (uncorr.); es ist in Alkohol, Aether und Wasser sehr leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer löslich. Die Lösungen des α'γ-Dimethyl-α-pyrons reagiren, wenn frisch bereitet, vollkommen neutral; in wässriger Lösung nimmt es fast augenblicklich eine deutlich saure Reaction an, indem es unter Wasseraufnahme in Oxymesitencarbonsäure übergeht; dieser Uebergang vollzieht sich rascher durch gelindes Erwärmen mit Barytwasser.

Monobrommesitenlacton, $C_7H_7BrO_2$, wird durch Versetzen einer Lösung des α'γ-Dimethyl-α-pyrons in Schwefelkohlenstoff mit Brom bis zur bleibenden Röthung erhalten (6).

Dasselbe krystallisirt in federartigen, leichten Nädelchen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 105°, die nicht unbeträchtliche, aber wechselnde Mengen

von Wasser enthalten und dieses über Schwefelsäure erst langsam wieder verlieren.

α'γ-Dimethyl-α-pyron-β'-carbonsäure, Isodehydracetsäure, Mesitenlactonsäure, $C_8H_8O_4$,

```
          C·CH3
   CH ⟋      ⟍ C·COOH
     |         |
   CO ⟍      ⟋ C·CH3
          O
```

wird aus dem Kaliumsalz (s. d.) durch Salzsäure abgeschieden (6). Dieselbe Säure entsteht durch Erhitzen von Citracumalsäure auf 190—200° (2).

Die Isodehydracetsäure bildet undeutliche, filzige, weiche Aggregate (aus Wasser) oder grosse, flächenreiche, anscheinend monokline Prismen (bei langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung), welche bei 155° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt sublimiren; sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser sowie in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Die Isodehydracetsäure, welche durch Natriumamalgam in eine dickflüssige, in Wasser wenig lösliche Säure übergeführt wird, verwandelt sich durch Einwirkung von Brom in Brommesitenlacton (?) und zerfällt, in wässriger Lösung mit überschüssigem Barythydrat erwärmt, in Kohlensäure, Mesityloxyd und Oxymesitensäure.

Das Ammoniumsalz, $C_7H_7O_2 \cdot COONH_4$, ist eine undeutlich krystallinische, luftbeständige Masse, welche gegen 190° schmilzt, aber schon bei 150° langsam zu sublimiren beginnt.

Das Kaliumsalz, $C_7H_7O_2 \cdot COOK + \frac{1}{2}H_2O$, entsteht neben dem α'γ-Dimethyl-α-pyron-β'-carbonsäureäthylester durch Neutralisation des in absolutem Alkohol gelösten Condensationsproduktes (aus Acetessigester und Schwefelsäure, s. u.) mittelst alkoholischen Kalis. Das chemisch reine Salz wird aus der freien Säure dargestellt; fein krystallinischer, in Wasser sehr leicht löslicher, aber nur an feuchter Luft zerfliesslicher Niederschlag.

Das Natriumsalz, $C_7H_7O_2 \cdot COONa$, ist leichter löslich als das Kaliumsalz.

Die Salze der alkalischen Erden gleichen denen der Alkalien und sind in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich.

Das Baryumsalz, $(C_7H_7O_2 \cdot COO)_2Ba$, krystallisirt.

Das Magnesiumsalz, $(C_7H_7O_2 \cdot COO)_2Mg + 5-6H_2O$, wird bei 110° wasserfrei.

Das Kupfersalz, $(C_7H_7O_2 \cdot COO)_2Cu + 2H_2O$, scheidet sich beim Vermischen der concentrirten Lösungen der Alkalisalze mit Kupfersulfat oder -acetat als hellgrüner, mikrokrystallinischer Niederschlag ab; in verdünnten Lösungen bilden sich allmählich harte, kuglig aneinander gereihte Aggregate, die, einmal ausgeschieden, sich nur schwer wieder lösen.

Silbersalze.

Das saure Salz, $4C_7H_7O_2 \cdot COOAg + 3C_7H_7O_2 \cdot COOH$, aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes durch Silbernitrat gefällt, bildet lange, glänzende Nadeln (aus Wasser), welche in heissem Wasser leicht löslich sind; ein anderes saures Salz, $6C_7H_7O_2 \cdot COOAg + C_7H_7O_2 \cdot COOH$, entsteht durch Digeriren einer wässrigen Lösung der Säure mit frisch gefälltem Silberoxyd bei sehr gelinder Wärme. Dasselbe bildet sternförmig gruppirte, leicht lösliche und äusserst zersetzliche Nadeln, welche sich nicht am Licht, aber schon unter 100° unter Abscheidung von metallischem Silber schwärzen.

α'γ-Dimethyl-α-pyron-β'-carbonsäureäthylester, Mesitenlactoncarbonsäureäthylester, $C_{10}H_{12}O_4$, entsteht neben dem Kaliumsalz der α'γ-Dimethyl-α-pyron-β'-carbonsäure, wenn das Condensationsprodukt aus Acetessigester und Schwefelsäure mit alkoholischem Kali neutralisirt wird (6). Dieselbe Verbindung wird durch Erhitzen des mit Alkohol angerührten Kaliumsalzes der Isodehydracetsäure mit Jodäthyl am Rückflusskühler unter Druck erhalten (6).

Der Ester, welcher in reinem Zustande nicht bekannt ist, bildet ein hellgelbes, gewürzhaft riechendes Oel, welches in Wasser nicht löslich ist und nicht unzersetzt destillirt; durch Ein-

wirkung von Ammoniak auf die alkoholische Lösung des Esters entsteht das basische Ammoniumsalz der Oxymesitencarbonestersäure, $C_6H_7\begin{cases}ONH_4\\COONH_4\\COOC_2H_5\end{cases}$, welches durch Alkohol zersetzt und in den Ester zurückverwandelt wird.

Der gebromte Ester, $C_{10}H_{11}BrO_4$, entsteht durch Behandlung des Mesitenlactonsäureäthylesters mit Brom in Schwefelkohlenstoff; glänzende Nadeln vom Schmp. 87° (aus Alkohol).

Condensationsprodukt des Acetessigesters, $C_{18}H_{22}O_9$,

$$C_6H_7\begin{cases}OH\\COOH\\CO\end{cases}\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOH\\—O\end{matrix}\Big\rangle C_6H_7,$$

ist das Ausgangsmaterial für die Mesitenlactoncarbonsäure und deren Aethylester (6).

Darstellung. 1 Thl. Acetessigester (100 Grm.) wird mit $2\frac{1}{2}$ Thln. concentrirter, reiner Schwefelsäure (250 Grm.) langsam unter Abkühlung versetzt; hierauf lässt man das Gemisch, welches allmählich dicker wird, eine bräunliche Farbe annimmt und ganz schwach Kohlendioxyd entwickelt, so lange (10—14 Tage) bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis eine Probe desselben, mit Wasser bis zur starken Trübung versetzt, sich in ein Magma langer, weisser Nädelchen verwandelt. Hierauf wird das gesammte Reactionsprodukt unter Umrühren vorsichtig in die etwa dem dreifachen Volumen entsprechende Menge Wasser gegossen und mindestens 24 Stunden stehen gelassen. Der abfiltrirte Ester wird zur Trennung von adhärirender Schwefelsäure in Aether aufgenommen und aus dieser Lösung durch langsame Verdunstung zurückgewonnen.

Das so erhaltene Condensationsprodukt bildet bei 61—62° schmelzende Krystalle, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und in Aether etwas reichlicher, in Alkohol und Chloroform ausserordentlich leicht löslich sind; es destillirt nicht unzersetzt und verbreitet beim Erwärmen, namentlich mit Wasser, einen starken, angenehm gewürzhaften Geruch. Die Reaction ist sauer. Das Condensationsprodukt, welches beim Kochen mit alkalischen Flüssigkeiten unter Bildung von kohlensaurem und essigsaurem Salz, von Aceton und Mesityloxyd zersetzt wird, zerfällt durch Einwirkung von alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur in Mesitenlactoncarbonsäure und deren Aethylester entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix}C_6H_7\begin{cases}OH\\COOH\\CO\end{cases}\\ \rangle O\\ C_6H_7\begin{cases}O\\COOH\\COOC_2H_5\end{cases}\end{matrix} + KOH = \begin{matrix}C_6H_7\begin{cases}O\\CO\end{cases}\!\!\rangle O\\ \ \ COOK\end{matrix} + H_2O \quad \begin{matrix}C_6H_7\begin{cases}O\\CO\end{cases}\!\!\rangle O\\ \ \ COOC_2H_5\end{matrix} + H_2O$$

Durch Einwirkung von Ammoniak entsteht α'γ-Dimethyl-α-oxynicotinsäure (2).

Citracumalsäure, $C_{10}H_8O_8$,

$$\begin{matrix} & C\cdot CH_2\cdot COOH & \\ CH & & C\cdot COOH \\ CO & & C\cdot CH_2\cdot COOH \\ & O & \end{matrix}.$$

Darstellung. 500 Grm. entwässerte und zerkleinerte Citronensäure werden durch Erhitzen mit 500 Grm. englischer und 500 Grm. rauchender Schwefelsäure in Acetondicarbonsäure verwandelt. Hierauf kühlt man ab, fügt weitere 125 Grm. concentrirter Schwefelsäure hinzu und lässt das Gemisch so lange (2—3 Wochen) bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser eine weisse, voluminöse Fällung giebt. Nun giesst man das Reactionsprodukt in 800—900 Cbcm. eiskalten Wassers, lässt 24 Stunden stehen und saugt an der Pumpe ab. Man wäscht oberflächlich mit Wasser und entzieht die Hauptmenge der adhärirenden Schwefelsäure durch Aufstreichen auf poröse Thonteller. Ausbeute 55 Grm. Rohsäure (2). Da die Citracumalsäure durch heisses Wasser zum Theil unter Kohlensäureentwicklung in Isodehydracetsäure übergeführt wird, so reinigt man die einmal aus Wasser umkrystallisirte, fein zerriebene Säure am vortheilhaftesten durch Auskochen mit Aether.

Die Citracumalsäure bildet ein weisses Krystallpulver, welches keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt; sie wird bei 150° braun, dann immer dunkler und ist bei 185° unter Gasentwicklung geschmolzen. Sie ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, während Aether und Eisessig wenig, Chloroform und Benzol gar nichts aufnehmen. Die Citracumalsäure ist eine dreibasische Säure, welche beim Erhitzen für sich in Kohlensäure und Isodehydracetsäure bezw. α'γ-Dimethyl-α-pyron zerfällt. Durch Einwirkung von Ammoniak entsteht Lutidondicarbonsäure (vergl. Bd. IX, pag. 643).

α'-Aethoxy-α-pyron-ββ'-dicarbonsäureäthylester, $C_{13}H_{16}O_7$,

CH
C_2H_5OOCC — $C \cdot COOC_2H_5$
CO — $C \cdot OC_2H_5$
O
(47).

Darstellung. 20—30 Grm. Dicarboxylglutaconsäureester (aus Natriummalonsäureester und Chloroform) werden bei 15 Millim. Druck erhitzt und in fortwährendem, mässigem Sieden erhalten, bis nur noch wenig weisse Dämpfe übergehen und die Temperatur des Thermometers bis nahe auf 200° gestiegen ist, wozu etwa 30—40 Minuten Erhitzungsdauer nothwendig sind. Dann lässt man die rothe Flüssigkeit erkalten, die nun zu einem rothen Kuchen erstarrt. Derselbe wird fein gepulvert und mit Aether gewaschen (1).

Der Ester krystallisirt aus kochendem Ligroïn, in welchem er in der Hitze leicht, in der Kälte aber fast nicht löslich ist, in feinen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln vom Schmp. 94°; er ist in Aether schwer, in Chloroform, Aceton, Benzol und Schwefelkohlenstoff dagegen leicht löslich. Der Ester, welcher beim Kochen mit Salzsäure oder mit wässriger Kalilauge in Alkohol, Kohlensäure und Glutaconsäure, durch Wasser oder durch kalte, verdünnte Natronlauge in Monocarboxylglutaconsäureester, Kohlensäure und Wasser zerfällt, geht durch Einwirkung von Aethyl-, Propyl- und Butylalkohol in die entsprechenden Ester der Dicarboxylglutaconsäure (Tetraäthylester, Monopropyltriäthylester, Monobutyltriäthylester) über.

Der α'-Aethoxy-α-pyron-ββ'-dicarbonsäureäthylester wird durch Schütteln mit verdünntem Ammoniak in den Diäthylester der α-Oxy-α'-äthoxydinicotinsäure (vergl. Bd. IX, pag. 643) übergeführt.

Anhang.

Von einem dem α-Pyroncomplex sehr nahestehenden Lactonring — dem Pyronon oder Ketodihydropyron

CO
CH_2 — CH
CO — CH
O

leitet sich ab die

Dehydracetsäure, β-Aceto-α'-methylpyronon, $C_8H_8O_4$,

CO
$CH_3CO \cdot CH$ — CH
CO — $C \cdot CH_3$
O
,

vergl. Bd. I, pag. 24.

Aus den Versuchen von FEIST geht hervor, dass die früher für die Dehydracetsäure angenommene Constitutionsformel der weiter unten zu beschreibenden αα'-Dimethyl-γ-pyron-β'-carbonsäure zukommt.

Dehydrobenzoylessigsäure, α-Phenyl-β'-benzoylpyronon, $C_{18}H_{12}O_4$ (12), wird durch kurzes Erhitzen (7—8 Minuten) von Benzoylessigester auf seinen Siedepunkt und Krystallisation des Rückstandes aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle erhalten (16, 17).

Die Dehydrobenzoylessigsäure bildet lange, gelbe, bei 171—172° schmelzende Nadeln, welche in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol leicht, in kaltem Alkohol und Ligroïn schwer löslich sind; sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit olivengrüner Farbe, welche beim Erwärmen in ein prachtvolles Violett umschlägt und beim Verdünnen mit Wasser verschwindet. Durch Einwirkung von alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Benzoylessigsäure, beim Erhitzen mit Alkalien bilden sich Zersetzungsprodukte (Acetophenon und Benzoësäure). Das α-Phenyl-β'-benzoylpyronon wird durch Phosphorpentachlorid in Chlordehydrobenzoylessigsäure, $C_{18}H_{11}ClO_3$, durch Reduction mit Natriumamalgam in die Säuren $C_{18}H_{12}O_3$ (Tafeln vom Schmp. 112°) und $C_{18}H_{14}O_4$ (kleine, gelbe Nadeln vom Zersetzungsschmelzpunkt 145—150°) übergeführt.

Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich.

Die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Eisenchlorid eine tief scharlachrothe Fällung, mit Eisenvitriol einen schwarz-violetten, amorphen Niederschlag.

Das Silbersalz, $C_{18}H_{11}O_4Ag$, ist ein weisser, flockiger, lichtbeständiger Niederschlag.

Der Aethylester, $C_{20}H_{16}O_4$, bildet glänzende, bei 159° schmelzende Nadeln, welche in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff mässig, in Aether und Ligroïn wenig löslich sind.

sogen. Chlordehydrobenzoylessigsäure, $C_{18}H_{11}ClO_3$ (12).

Darstellung. Man übergiesst Dehydrobenzoylessigsäure (5 Grm.) bei 0° mit einem Gemisch von Phosphoroxychlorid (30 Grm.) und Phosphorpentachlorid (10 Grm.) und fällt nach 12stündigem Stehen das Reactionsprodukt mit Eiswasser. Der über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag wird erst mit kleinen Mengen Alkohol ausgekocht, um einen chlorfreien Körper zu entfernen und dann aus Holzgeist umkrystallisirt (17).

Die Chlordehydrobenzoylessigsäure bildet bräunliche, bei 150—151° schmelzende Tafeln, welche in heissem Methylalkohol und Essigsäure leicht, in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, sowie in Alkalien schwer löslich sind. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 130—150° entsteht αα'-Diphenyl-γ-pyron-β'-carbonsäure.

II. γ-Pyrone.

Die hierher gehörenden Verbindungen, als »Pyron, Pyromekonsäure, Komansäure, Komensäure, Chelidonsäure (14, 15), Mekonsäure« sind unter »Mekonsäure« Bd. VII, pag. 113, abgehandelt.

Nachtrag.

αα'-Dimethyl-γ-pyron, $C_7H_8O_2$,

```
              CO
        CH ╱      ╲ CH
          ‖        ‖
  CH3·C  ╲      ╱  C·CH3
              O
```

, entsteht durch Erhitzen von Dehydracetsäure mit Jodwasserstoff- oder concentrirter Schwefelsäure bezw. durch Verseifen des αα'-Dimethyl-γ-pyron-ββ'dicarbonsäureäthylesters mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4 und 2 Thle. Wasser) (8).

Darstellung. Man erhitzt Dehydracetsäure mit der 10fachen Menge Jodwasserstoff vom spec. Gew. 1·5 ein und einen halben Tag im Einschmelzrohr auf 150—200°. Aus dem Reactions-

produkte wird nach Entfernung des Jod's mittelst Quecksilber oder Natriumdisulfit und nach Zusatz von festem Kali das αα'-Dimethyl-γ-pyron durch häufiges (15 Mal), wiederholtes Ausschütteln mit Aether extrahirt.

Das αα'-Dimethyl-γ-pyron bildet wunderschöne, rein weisse Krystalle, welche bei 132° schmelzen, gegen 80° in langen, prachtvollen, weissen Nadeln unter Bildung kratzender Dämpfe sublimiren und bei 248—249° unter 713 Millim. Druck unzersetzt destilliren; es wird von Wasser und Alkohol leicht und auch von Aether ziemlich leicht aufgenommen. Das αα'-Dimethyl-γ-pyron, welches in wässriger Lösung neutral reagirt, ist mit Wasserdampf nicht flüchtig und reducirt FEHLING'sche Lösung erst in der Wärme; Silberlösung erzeugt keinen Niederschlag. Beim Kochen der wässrigen Lösung mit concentrirtem Barytwasser entsteht Diacetylaceton, welches beim Eindampfen mit überschüssigem Ammoniak in αα'-Dimethyl-γ-pyridon übergeht, bei längerem Aufbewahren oder schneller beim Erhitzen unter Wasserabgabe sich in Dimethylpyron zurückverwandelt.

αα'-Dimethyl-γ-pyron-β'-carbonsäure, $C_8H_8O_4$,

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ CH & & C\cdot COOH \\ CH_3\cdot C & & C\cdot CH_3 \\ & O & \end{array},$$

entsteht durch Erwärmen von Dehydracetchlorid (vergl. Bd. I, pag. 25, sowie Litteraturnachweis 8) mit concentrirter Schwefelsäure auf 74—100° (8).

Die αα'-Dimethyl-γ-pyron-β'-carbonsäure, welcher die früher der Dehydracetsäure zugeschriebene Constitution zukommt, bildet weisse, bei 98·5—99° schmelzende Krystalle (aus lauem Wasser); sie ist in Wasser erheblich leichter löslich als Dehydracetsäure und das Chlorid; von Benzol, Chloroform, warmem Alkohol und Eisessig wird sie leicht, von Ligroïn aber nicht aufgenommen. Sie verhält sich Basen gegenüber als eine wohl charakterisirte, einbasische Säure, welche sich nicht nur in verdünntem Alkali, sondern auch in Sodalösung unter Austreibung der Kohlensäure löst; die wässrige Lösung röthet Lackmus und schmeckt kühlend und sauer. Beim Erhitzen für sich auf höhere Temperatur, sowie beim Kochen mit Wasser entsteht αα-Dimethyl-γ-pyron, beim Versetzen des Calciumsalzes mit Kupferacetat bildet sich das entsprechende Salz des Diacetylacetons. Die αα'-Dimethyl-γ-pyron-β'-carbonsäure zerfällt, mit Barytwasser gekocht, in Aceton, Kohlensäure und Essigsäure; durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die freie Säure entsteht das einfache Phenylhydrazinsalz der Säure, sowie Diacetylacetondiphenylhydrazon, $C_7H_{10}O(N_2H\cdot C_6H_5)_2$, und die um 1 Mol. Wasser ärmere Verbindung $C_7H_8(N_2H\cdot C_6H_5)_2$.

Das Ammoniumsalz ist eine weisse, leicht lösliche Krystallmasse, welche sich im Exsiccator über Schwefelsäure allmählich umwandelt (in ein Lutidonderivat?).

Das Natriumsalz, $C_8H_7O_4Na + H_2O$, bildet feine, atlasglänzende, sehr leicht lösliche Kryställchen.

Das Calciumsalz krystallisirt nicht gut.

Das Silbersalz, $C_8H_7O_4Ag\cdot AgNO_3$, bildet glänzende, lichtbeständige, aber explosive Krystallflitter (aus dem Calciumsalz und Silbernitrat).

αα'-Dimethyl-γ-pyron-ββ'-dicarbonsäureäthylester, $C_{13}H_{16}O_6$,

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ C_2H_5CO_2\cdot C & & C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C & & C\cdot CH_3 \\ & O & \end{array} \quad (8, 9).$$

Darstellung. 32 Grm. Kupferacetessigester werden mit 150 Grm. Benzol übergossen und hierzu tropfenweise unter guter Abkühlung und heftigem Schütteln die berechnete Menge von in Benzol gelöstem Kohlenoxychlorid gebracht. Nach mehrstündigem Stehen der Reactionsmasse wird dieselbe mit lauwarmem Wasser geschüttelt, die Benzolschicht von der Kupferchloridlösung geschieden und das Benzol abdestillirt. Die zurückbleibende Krystallmasse wird nach dem Waschen mit reinem Aether aus heissem Benzol oder aus viel Aether umkrystallisirt; Ausbeute 10—12 Grm.

Der Ester schmilzt bei 80° und ist in Eisessig, concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure, ferner in Benzol, Alkohol und Aether, besonders in der Wärme leicht löslich. Die neutrale, wässrige Lösung, die bei 20° auf 100 Thle. Wasser 0·8 Thle. Ester enthält, wird beim Kochen alsbald sauer. Beim Erhitzen mit Barytwasser entsteht Aceton, Kohlensäure, Essigsäure und Malonsäure, beim Vermischen mit überschüssigem, concentrirtem Ammoniak bezw. mit Methylamin und Anilin bildet sich der Aethylester der αα'-Dimethyl-γ-oxydinicotinsäure bezw. der Aethylester der *n*-Methyl- und *n*-Phenyl-αα'-dimethyl-γ-oxydinicotinsäure (s. d.).

αα'-Diphenyl-γ-pyron-β'-carbonsäure, $C_{18}H_{12}O_4$,

CO
CH — C·COOH
C_6H_5·C — C·C_6H_5
O

Darstellung. Man erhitzt trockene Chlordehydrobenzoylessigsäure mit der dreifachen Menge Schwefelsäure (aus gleichen Volumen concentrirter und gewöhnlicher, verdünnter Schwefelsäure) im Oelbade längere Zeit und unter häufigem Rühren auf 130—150°. Die Umwandlung ist beendigt, wenn die Flüssigkeit beim Erkalten keine Krystalle mehr abscheidet. Ist dies erreicht, so giesst man die Flüssigkeit in das dreifache Volumen Eiswasser, wobei sich das Reactionsprodukt (αα'-Diphenyl-γ-pyron-β'-carbonsäure und αα'-Diphenyl-γ-pyron) in gelbweissen Flocken nahezu vollständig abscheidet. Die Fällung und der äther-alkoholische Auszug ihres Filtrats werden, jedes für sich, in möglichst wenig alkoholischem Ammoniak gelöst, dann mit Wasser versetzt, wodurch die nicht sauren Bestandtheile des Reactionsprodukts — vor allen das Diphenylpyron — flockig ausgefällt werden. Die freie Säure scheidet sich beim Eintragen des Filtrats in eine Mischung von Eis und Salzsäure in weissen Flocken ab, welche nach dem Waschen mit Wasser aus Benzol umkrystallisirt werden (12).

Die αα'-Diphenyl-γ-pyron-β'-carbonsäure bildet kleine Krystalle, welche bei 201° unter stürmischer Zersetzung schmelzen und in Chloroform sehr leicht, in kaltem Aether und Benzol ziemlich schwer löslich sind. Sie ist eine einbasische Säure, welche von Wasser und von verdünnten Säuren in geringer Menge, von Soda und Natronlauge in der Kälte langsam, von alkoholischem Ammoniak dagegen sehr leicht aufgenommen wird.

Die αα'-Diphenyl-γ-pyroncarbonsäure, welche beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt in αα'-Diphenyl-γ-pyron und Kohlensäure zerfällt, liefert bei längerem Stehen mit wässrigem concentrirtem Ammoniak αα'-Diphenyl-γ-oxynicotinsäure.

Das Ammoniumsalz ist eine weisse, strahlige, bei 135° unter Schäumen schmelzende Masse. Die neutrale Lösung giebt mit Kupferacetat oder -sulfat blassgrüne, mit Nickel-, Zink- und Mangansulfat, sowie mit Sublimat weisse, flockige Niederschläge. Bleiacetat erzeugt eine dicke, weisse, in Essigsäure lösliche Fällung; mit Eisenchlorid entsteht ein weisser, flockiger, nach längerem Stehen hellgrün werdender Niederschlag. Eisenvitriol erzeugt bei vorsichtigem Zusatz zuerst einen rosa Niederschlag, der sofort weiss und beim Erwärmen veilchenblau wird (charakteristisch).

Das Baryumsalz, $(C_{18}H_{11}O_4)_2Ba + 6H_2O$, ist eine weisse, voluminöse Masse, welche sich zwar in heissem Wasser löst, aber nicht daraus krystallisirt.

Das Silbersalz, $2C_{18}H_{11}O_4Ag + AgNO_3$, bildet eine weisse, lichtbeständige, käsige Masse, welche in heissem Wasser ohne Zersetzung löslich ist.

αα'-Diphenyl-γ-pyron-ββ'-dicarbonsäureäthylester, $C_{23}H_{20}O_6$,

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ C_2H_5CO_2\cdot C & & C\cdot CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot C & & C\cdot C_6H_5 \\ & O & \end{array},$$

entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Acetondicarbonsäureäthylester (10) bezw. von Kohlenoxychlorid auf Kupferbenzoylessigester (13).

Darstellung. Man löst 1 Atom drahtförmiges Natrium in einer Mischung von Aether und Acetondicarbonsäureäthylester auf, kocht mit 1 Mol. Benzoylchlorid bis zur neutralen Reaction und wiederholt diese Operation mit einem zweiten Atom Natrium und einem weiteren Molekül Säurechlorid. Wenn die Umsetzung vollendet ist, filtrirt man vom Kochsalz ab, wäscht mit Soda, destillirt den Aether ab und krystallisirt den Rückstand aus Chloroform und Ligroïn und dann aus verdünntem Alkohol um.

Der Ester bildet glänzende, bei 140·5° schmelzende Blättchen, welche in den meisten Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, leicht löslich sind und sich gegen Alkalien wie der αα'-Dimethyl-γ-pyron-ββ'-dicarbonsäureäthylester verhalten. Beim Verseifen entsteht Benzoësäure und Acetophenon.

αα'-Diphenyl-γ-pyron, $C_{17}H_{12}O_2$,

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ CH & & CH \\ C_6H_5\cdot C & & C\cdot C_6H_5 \\ & O & \end{array},$$

entsteht beim Erhitzen der αα'-Diphenyl-γ-pyron-β'-carbonsäure auf ihren Schmelzpunkt, sowie beim Erhitzen der Dehydrobenzoylessigsäure mit Schwefelsäure oder Salzsäure (12).

Darstellung. Man erhitzt Dehydrobenzoylessigsäure mit roher, concentrirter Salzsäure in grossem Ueberschuss 15 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 230—260°. Das sich als weisse, pulverige Masse (selten zolllange, röthlich-weisse Nadeln) abscheidende Reactionsprodukt wird durch wiederholte Krystallisation aus Benzol gereinigt.

Das αα'-Diphenyl-γ-pyron bildet weisse, asbestartige, feine Nadeln, welche bei 128° plötzlich sintern und bei 138·5—139·5° schmelzen; es ist in kaltem Aether und Alkohol, in Wasser, Sodalösung und concentrirter Kalilauge schwer bis sehr schwer, in Chloroform und heissem Benzol leichter löslich; es wird von kalter, concentrirter Schwefelsäure farblos, aber mit prachtvoll violetter Fluorescenz aufgenommen und aus dieser Lösung durch Wasser fast vollständig wieder ausgefällt.

αα'-Dimethyl-γ-thiopyron-ββ'-dicarbonsäureäthylester, $C_{13}H_{16}O_5S$,

$$\begin{array}{ccc} & CS & \\ C_2H_5CO_2\cdot C & & C\cdot CO_2C_2H_5 \\ CH_3\cdot C & & C\cdot CH_3 \\ & O & \end{array},$$

durch halbstündiges Erhitzen von αα'-Dimethyl-γ-pyron-ββ'-dicarbonsäureäthylester mit Phosphorpentasulfid auf dem Wasserbade erhalten, krystallisirt in orangefarbenen, bei 109—110° schmelzenden Nadeln (aus Aether), welche in Aether, siedendem Benzol und Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich sind.

Der Ester, welcher beim Verseifen mit Barytwasser in Aceton, Kohlensäure und Essigsäure zerfällt, geht beim Erhitzen mit Anilin in αα'-Dimethyl-γ-thiodinicotinsäureäthylester über (11). DURKOPF.

Q

Quecksilber.*) Geschichtliches. Den ältesten Culturvölkern scheint das Quecksilber nicht bekannt gewesen zu sein. In Griechenland wird es, etwa 300 v. Chr. Geburt, von ARISTOTELES und THEOPHRAST als ἄργυρος χυτός oder ὑδράργυρος (flüssiges Silber) erwähnt. PLINIUS (1) unterscheidet das natürlich vorkommende Metall von dem künstlich gewonnenen und nennt jenes *argentum vivum*, dieses *hydrargyrum*. Er sagt von dem *Argentum vivum*, dass es ein Gift sei, und dass alle Körper ausser Gold darauf schwimmen. Ueber die künstliche Gewinnung des Quecksilbers aus Erzen spricht zuerst THEOPHRAST in seiner Schrift περὶ λίθων, aber ziemlich unklar. Es wurde aus Zinnober (griech. κιννάβαρι, latein. *minium*; *cinnabari* bedeutet bei den Römern nicht Zinnober, sondern ein roth färbendes Harz, das sogen. Drachenblut) hergestellt. Deutlicher beschreibt DIOSKORIDES das Verfahren. Eine mit Zinnober gefüllte muschelförmige Schüssel aus Eisen wurde in eine irdene Schüssel gebracht und diese mit einem gewölbten Deckel (ἄμβιξ) geschlossen. Die Fugen wurden sorgfältig mit Lehm bestrichen, und dann wurde der Topf durch Kohlenfeuer erwärmt; hierbei erhielt man das

*) 1) PLINIUS, Hist. natur. lib. 33, cap. 32. 2) DIOSKORIDES V., 110. 3) PLINIUS, Hist. nat. lib. 33, cap. 41. 4) VITRUVIUS VII, 8, 2. 5) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1880, pag. 640. 6) Berg- und Hüttenmänn. Zeitg. 1868, pag. 33. 7) Berg- und Hüttenmänn. Zeitg. 1874, pag. 79. 8) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1880, pag. 431. 9) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1879, pag. 260, 282. 10) Berg- u. Hüttenmänn. Zeitg. 1874, pag. 91, 419. 11) Das k. k. Quecksilber-Bergwerk in Idria. Festschr. Wien 1881. 12) BALLING, Metallhüttenkunde, Berlin 1885, pag. 502. 13) SIEVEKING, Berg- u. Hüttenmänn. Zeitg. 1876, pag. 169. 14) WAGNER, DINGL. polyt. Journ. 218, pag. 254. 15) SCHRÖDTER, D. Pat. No. 48125; Techn. chem. Jahrb. 12, pag. 78. 16) WRIGHT, Americ. Journ. of science 22, pag. 479. 17) ULEX, Ann. 60, pag. 210. 18) L. MEYER, Ber. 1879, pag. 437. 19) BRÜHL, Ber. 1879, pag. 204. 20) REGNAULT, POGG. Ann. 62, pag. 50; 74, pag. 210. 21) KOPP, Jahresber. d. Chem. 1, pag. 445. 22) CAVENDISH, GMELIN-KRAUT, Handbuch d. Chemie. 23) REGNAULT, Mémoires de l'Acad. 26, pag. 525. 24) MALLET, Procoed. Roy. Soc. 26, pag. 525. 25) PERSON, Compt. rend. 25, pag. 334. 26) REGNAULT, Ann. chim. phys. (3) 36, pag. 286. 27) KOPP, Ann. Suppl. Bd. 3, pag. 1, 289. 28) VOLKMANN, Ber. 14, pag. 1708. 29) JOULE, Jahresber. 16, pag. 283. 30) MALLET, Journ. chem. soc. 34, pag. 275. 31) WÜLLNER, POGG. Ann. 153, pag. 440. 31a) GRIPON, Phil. Mag. (4) 32, pag. 47. 31b) HERWIG, POGG. Ann. 151, pag. 177. 32) CRICHTON, Philos. Magaz. 16, pag. 48. 33) HEINRICH, SCHWEIGGER's Journ. 1, pag. 214. 34) PICTET, Philos. Magaz. (5) 1, pag. 484. 35) MEIER u. CRAFTS,

Quecksilber in Tropfen im ἄμβιξ; es fand also eine Destillation statt. Aehnlich berichtet PLINIUS (3), der ausserdem noch angiebt, man erhalte es durch Reiben von Minium mit Essig in kupfernen Mörsern. Die letztere, auch von THEOPHRAST bereits angegebene Methode kann allerdings nicht den gewünschten Erfolg gehabt haben. VITRUVIUS (4) beschreibt ein Verfahren, nach welchem das Zinnobererz in einem Ofen geglüht wurde; aus dem Rauch schied sich auf dem Boden des Ofens das Quecksilber in Tropfen ab, welche zusammengekehrt und in ein Gefäss mit Wasser gebracht wurden.

Als Länder, welche Zinnober und Quecksilber lieferten, werden Carmanien, Ephesus, Syrien, Aethiopien und hauptsächlich Spanien genannt, wo die von PLINIUS erwähnten Gruben von Sisapo in Baetica höchst wahrscheinlich identisch sind mit den noch heute reiche Ausbeute gewährenden Bergwerken von Almaden. Das gewonnene Mineral durfte dort nicht verarbeitet werden, sondern wurde versiegelt nach Rom gebracht, jährlich etwa 2000 Pfund. Auch in den Silberbergwerken von Laurion wurde Quecksilber gewonnen.

Die Griechen und Römer kannten die Eigenschaft des Quecksilbers, mit den Metallen Amalgame zu bilden; sie benutzten dasselbe zur Feuervergoldung von Kupfer. Der Zinnober war eine werthvolle Malerfarbe.

Eine wichtige Rolle spielt das Quecksilber in den Zeiten der Alchemie. Aus den Schriften GEBER's (8. Jahrh.) geht hervor, dass man dasselbe neben dem Schwefel für den Grundbestandtheil aller Metalle ansah. Die edlen Metalle sind besonders reich an Quecksilber, welches hier als der Träger des metallischen Glanzes, der Dehnbarkeit und Schmelzbarkeit erscheint. Die Verschiedenheit der Metalle beruht auf dem verschiedenen Mengenverhältniss und dem Grade der Reinheit beider Bestandtheile. Die Möglichkeit, dies Verhältniss und auch die Eigenschaften derselben zu ändern, erschien nicht ausgeschlossen und führte zu dem Glauben an die Metallverwandlung. Später, z. B. bei ALBERTUS MAGNUS (1193—1280) und RAYMUNDUS LULLIUS (gest. um 1330), findet sich die Ansicht, dass alle Körper aus den vier Aristotelischen Elementen, aus Quecksilber und Schwefel, bestehen. Solche Anschauungen brachten es mit sich, dass man sich eingehend mit dem Quecksilber beschäftigte; und in der That haben die Alche-

---

Ber. 13, pag. 866. 36) V. MEYER, Ber. 1879, pag. 1426. 37) REGNAULT, POGG. Ann. 111, pag. 411. 38) MILLON, Ann. chim. phys. (3) 18, pag. 333; Journ. prakt. Chem. 40, pag. 214. 39) BARRESWIL, Compt. rend. 22, pag. 420. 40) KAYSER, Spectralanalyse. Berlin 1883, pag. 287. 41) LECOQ DE BOISBAUDRAN, Spectres lumineux, pag. 169—172. 42) H. W. VOGEL, WIEDEM. Ann. 6, pag. 597. 43) LOCKYER, Compt. rend. 78, pag. 1790. 44) BERTHELOT, Compt. rend. 91, pag. 871. 45) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 46, pag. 492. 46) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 18, pag. 397. 47) L. MEYER u. K. SEUBERT, Atomgewichte der Elemente. Leipzig 1883. 48) REGNAULT, Compt. rend. 51, pag. 778; 52, pag. 233. 49) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 18, pag. 433. 50) CAILLETET, Compt. rend. 44, pag. 1250. 51) SEELIG, Chem. News 21, pag. 265. 52) ROUTLEDGE, Chem. News. 26, pag. 210. 53) LANDOLT, Ann. Suppl. Bd. 6, pag. 346. 54) GROVE, Phil. Magaz. Journ. 15, pag. 83. 55) JOULE, Chem. Soc. Journ. (2) 1, pag. 378. 56) KLAUER, Ann. 10, pag. 89. 57) RAMANN, Ber. 4 (1871), pag. 1434. 58) AIKEN, GILB. Ann. 14, pag. 242. 59) BÖTTGER, Journ. prakt. Chem. 70, pag. 436. 60) JOULE, Chem. Centralbl. 1864, pag. 222. 61) BÖTTGER, Journ. prakt. Chem. 12, pag. 252. 62) MERZ u. WEITH, Ber. 14 (1881), pag. 1438. 63) BÖTTGER, Journ. prakt. Chem. 1, pag. 303. 64) CROOKEWITT, Journ. prakt. Chem. 45, pag. 87. 65) KRAUT u. KOPP, Ann. 159, pag. 188. 66) DE SOUZA, Ber. 9 (1876), pag. 1051. 67) V. GERNSHEIM, Ann. 70, pag. 344. 68) MITSCHERLICH, Lehrb. d. Chemie 2, pag. 84. 69) WANKLYN u. CHAPMAN, Chem. Soc. Journ. (2) 4, pag. 141. 70) SCHÖNBEIN, POGG. Ann. 112, pag. 445. 71) GUIBOURT, Ann. chim. phys. 1, pag. 422.

misten die Eigenschaften desselben ziemlich genau gekannt, sie verstanden, es durch Destillation zu reinigen, und haben mehrere Verbindungen desselben, wie z. B. Sublimat und Zinnober, künstlich dargestellt. Das Metall erhielt den Namen des Mercur und wurde mit dem Zeichen des ebenso benannten Planeten ☿ bezeichnet. BASILIUS VALENTINUS (Anfang des 15. Jahrh.) lehrte, wie seine nächsten Vorgänger, dass alle Körper aus drei Grundbestandtheilen, Quecksilber, Schwefel und Salz, bestehen; bei ihm ist aber offenbar dieser Mercur nur die allgemeine Bezeichnung für dasjenige, was nicht brennbar aber flüchtig ist; er unterschied denselben zuerst deutlich von dem metallischen Quecksilber. Die Jatrochemiker vermehrten die Kenntnisse über das Quecksilber und stellten daraus Präparate für den medicinischen Gebrauch her. LIBAVIUS (gest. 1616) stellte es als ein Halbmetall hin. Erst als BRAUNE in St. Petersburg im Winter 1759 gefunden hatte, dass man es durch Einwirkung einer Kältemischung in den festen Zustand überführen könne, wurde es zu den wirklichen Metallen gerechnet.

Vorkommen. Das Quecksilber kommt nicht sehr häufig in der Natur vor. Als Metall (Jungfernquecksilber) tritt es meistens zugleich mit seiner Schwefelverbindung, dem Zinnober, HgS, auf. Der Zinnober oder Cinnabarit mit 86·21 % Quecksilber findet sich nur selten krystallisirt, in Rhomboëdern, häufiger derb, meistens eingesprengt und verunreinigt durch andere Metalloxyde und -Sulfide, besonders Schwefelkies. Hauptfundorte sind Idria in Krain, wo die Lagerstätte der Grauwacke oder Steinkohlenformation angehört, Almadén in Spanien*) (im Devon), Huancavelica in Peru, New-Almadén bei San Jose in Californien, wo es in Höhlungen verschiedener Gesteinsarten, bisweilen zugleich mit Erdpech und Petroleum, vorkommt: ferner kommt es in geringerer Menge vor zu Horzowitz und Komarow in Böhmen zugleich mit Eisenerzen, bei Dobschau in Ungarn mit Fahlerz, in Siebenbürgen, bei Kusel in der bayrischen Pfalz, hier zusammen mit Fahlerz, Schwefelkies,

72) DEBRAY, Compt. rend. 94, pag. 1222. 73) PELOUZE, Ann. 46, pag. 195. 74) DESCLOIZEAUX, Ann. chim. phys. (4) 20, pag. 202. 75) NORDENSKJÖLD, POGG. Ann. 104, pag. 612. 76) BOULLAY, Ann. chim. phys. (2) 43, pag. 266. 77) SCHRÖDER, POGG. Ann. Jubelband (1874), pag. 452. 78) HERAPATH, Phil. Magaz. 64, pag. 321. 79) PLAYFAIR u. JOULE, Chem. Soc. Journ. 1, pag. 137. 80) BEKETOFF, Ber. 13 (1880), pag. 2392; Bull. soc. chim. (2) 34, pag. 324. 81) BINEAU, Compt. rend. 41, pag. 509. 82) ST. MEUNIER, Compt. rend. 60, pag. 557. 83) BERZELIUS, POGG. Ann. 7, pag. 149. 84) BRANDE, Quart. Journ. of Sc. 18, pag. 292. 85) BARFOED, Journ. pr. Chem. 93, pag. 230. 86) MOORE, Journ. pr. Chem. (2) 2, pag. 319. 87) VITRUVIUS, Bd. VII, 8. 88) PLINIUS, Hist. nat. lib. 30, cap. 40. 89) FUCHS, SCHWEIGG. Journ. 67. 90) Oesterr. Ztg. f. Berg- u. Hüttenwesen 1865, pag. 334; BALLING, Metallhüttenkunde, pag. 506. 91) Oesterr. Ztg. f. Berg- u. Hüttenwesen 1884, pag. 618. 92) KIRCHHOFF, SCHERER's Journ. 2, pag. 290. 93) BUCHHOLZ, SCHERER's Journ. 9, pag. 170. 94) DÖBEREINER, SCHWEIGG. Journ. 61. pag. 380. 95) MARTIUS, KASTNER's Archiv 10, pag. 497. 96) GAUTHIER-BOUCHARD, Rep. chim. appliqu. 1862, pag. 173. 97) FLECK, Journ. pr. Chem. 99, pag. 247. 98) RAAB, N. Rep. pharm. 24, pag. 39. 99) HAUSAMANN, Ber. 7 (1874), pag. 1746. 100) BRUNNER, POGG. Ann. 15, pag. 593. 101) FIRMENICH, DINGL. pol. Journ. 162, pag. 370. 102) LIEBIG, Ann. 5, pag. 289; 7, pag. 49. 103) MITSCHERLICH, Ann. 12, pag. 168. 104) V. MEYER u. C. MEYER, Ber. 12 (1879), pag. 1118. 105) BOULLAY, Ann. chim. phys. (2) 43, pag. 266. 106) KARSTEN, SCHWEIGG. Journ. 65, pag. 394. 107) PENFIELD, Amer. Journ. Sc. (3) 29, pag. 453. 108) HEU-

*) Die Erze in Almadén wurden schon im Alterthum von den Römern abgebaut. Von 1525—1646 waren die Gruben im Besitz der FUGGER in Augsburg, von 1836—1863 an ROTHSCHILD in London verpachtet und sind seitdem in Staatsbetrieb. Die Erzgänge in Idria wurden 1497 durch einen Bauer zufällig entdeckt. Das Bergwerk war eine Zeit lang im Besitz der Venetianer, kam dann an Oesterreich und wird seit 1580 durch den Staat betrieben.

Kupferkies und andern Erzen. Die bedeutendsten Lager sind mehr oder weniger frei von fremden Erzen. Unreine Zinnober-Varietäten sind Quecksilberlebererz, Ziegelerz und Korallenerz. Reiche Erze sind neuerdings in Borneo, auch in Mexiko aufgefunden worden. Seit den ältesten Zeiten wird Zinnober in China und Japan gewonnen.

Seltener vorkommende Erze und Verbindungen sind: Idrialit, ein Gemenge von Idrialin (ein organischer Körper, $C_{30}H_{54}O_2$), mit Thon, Gyps, Schwefelkies und wenig Zinnober, ferner Amalgam, AgHg, mit 26—35 ‰ Quecksilber, Quecksilberhornerz oder Chlormercur, Hg_2Cl_2, Selenquecksilber, HgSe, in Klausthal und Tilkerode am Harz, wo auch noch Doppelselenide von Quecksilber und Blei bezw. Kupfer vorkommen, Jodquecksilber in Mexico, Hydrargyrit, HgO, zu Bordos in Chile.

Gewinnung des Quecksilbers. Das Quecksilber wird fast ausschliesslich aus dem Zinnobererz und zwar auf trocknem Wege gewonnen. Entweder werden beide Bestandtheile durch einen Röstprocess verflüchtigt und das Quecksilber wird durch Condensation von der schwefligen Säure getrennt, oder der Schwefel wird durch geeignete Zuschläge, wie Eisenhammerschlag oder Kalk, gebunden und das Quecksilber allein verflüchtigt.

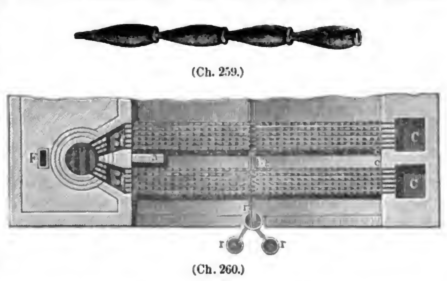
I. Zersetzung des Zinnobers durch Rösten. Dies findet entweder in Haufen oder Stadeln, oder in Oefen statt. Die Röstung in Haufen ist das primitivste Verfahren und wird nur mit solchen Erzen, Fahlerzen, ausgeführt, welche auf andere Metalle verarbeitet werden und das Quecksilber nur als Nebenprodukt liefern. Es wird z. B. in der Stefanshütte im Zipser Comitat ausgeführt (5). Die Erze werden in runden Röststadeln von 7 Meter Durchmesser und 2 Meter Höhe, die in der gemauerten Basis Zuglöcher für die Verbrennungsluft besitzen, aufgeschichtet, zweckmässig unter Einfügung von Holzscheiten, welche zunächst als Brennstoff dienen, dann aber auch nach dem Ausbrennen die Bildung von Zügen in den Erzmassen bewirken sollen. Die Röstung eines etwa 700 Centner Erz enthaltenden Haufens erfordert 3 Wochen. Die oberen Schichten, in welchen sich das Quecksilber ansammelt, dürfen nicht zu warm werden. Sie werden abgenommen und in Bottichen verwaschen. Das ausgewaschene Quecksilber ist unrein und wird noch in eisernen Retorten destillirt. Viel Quecksilber zieht sich in das Mauerwerk der Röststadeln, so dass man beim Abtragen eines alten Stadels oft 5 Centner davon gewinnt. Die Stefanshütte producirt jährlich rund 200 Meter-Centner Quecksilber.

Die Röstung in Oefen wird in Schacht-, Flamm- und Gefässöfen entweder in continuirlichem oder unterbrochenem Betrieb ausgeführt.

MANN, Ber. 7 (1874), pag. 750. 1388, 1486. 109) BERTHIER, Ann. chim. phys. 39, pag. 247. 110) VOGEL, KASTN. Arch. 23, pag. 82. 111) BOLLEY, Ann. 75, pag. 239. 112) LIEBIG u. KOPP, Jahresber. 1850, pag. 332. 113) DITTE, Compt. rend. 98, pag. 1271. 114) R. WEBER, POGG. Ann. 97, pag. 76. 115) R. SCHNEIDER, POGG. Ann. 127, pag. 488. 116) BERZELIUS, POGG. Ann. 7, pag. 277. 117) HEUMANN, Ber. 7, pag. 1390. 118) UELSMANN, Ann. 116, pag. 126; Jahresber. 1860, pag. 92. 119) SARTORIUS, Ann. 96, pag. 324. 120) DEBRAY, Compt. rend. 94, pag. 1222. 121) STE. CLAIRE-DEVILLE u. TROOST, Compt. rend. 45, pag. 821. 122) MITSCHERLICH, POGG. Ann. 20, pag. 193. 123) ODLING, Chem. Soc. Journ. (2) 2, pag. 211. 124) DEBRAY, Compt. rend. 66, pag. 1339. 125) DEBRAY, Compt. rend. 83, pag. 330. 126) FILETI, Gazz. chim. 1881, pag. 341; Ber. 14, pag. 2823. 127) HERAPATH, Phil. Mag. 64, pag. 321. 128) HAIDINGER, CLARKE, Constants of Nature, part 1. 129) ERLENMEYER, Ann. 131, pag. 124. 130) H. ROSE, POGG. Ann. 44, pag. 325. 131) BUCHNER, Rep. Chem. 3, pag. 31; 4, pag. 289. 132) VOGEL, Repert. Chem. (3) 1, pag. 34. 133) CAPITAINE, Journ. Pharm. 25, pag. 525. 134) COMMAILLE, Compt. rend. 63, pag. 554. 135) SIEVERS, Ber. 21 (1888), pag. 650. 136) H. SCHRÖDER, POGG. Ann. 107, pag. 113. 137) POGGIALE, Ann. chim. phys. (3) 8, pag. 463. 138) J. SCHRÖDER, Ber. 19 (1886), pag. 101. 139) SIEVERS, Ber. 21 (1888), pag. 647. 140) DITTE, Ann. chim. phys. (5) 22, pag. 551. 141) DEBRAY, Compt. rend. 94, pag. 1222. 142) BAUDRIMONT, Ann. chim. phys. (4) 2, pag. 45. 143) HOLMES, Chem. News 5, pag. 351. 144) LIEBIG, SCHWEIGG. Journ. 49, pag. 252. 145) v. BONSDORFF, POGG. Ann. 17,

Die älteren in Idria benutzten sogen. Leopoldi- und Franzöfen für unterbrochenen Betrieb hatten einen in drei über einander liegenden Abtheilungen getheilten Röstraum, dessen beide Zwischengewölbe von Füchsen durchbrochen waren. In die unteren Abtheilungen wurde das Erz, direkt auf das Gewölbe, gebracht; in die oberste Abtheilung wurde die Schliche in thönernen Schüsseln, Cassetten, eingetragen. Die Franzöfen dienten nur für Schliche. Die unterste Abtheilung wurde mit Holz befeuert. Die Quecksilberdämpfe entwichen nach beiden Seiten in mehreren Condensationskammern, deren nach der Mitte zu geneigte Sohlen das Quecksilber in Rinnen zusammenlaufen liessen. Ein Brand dauerte 7 Tage.

Aehnliche Oefen sind noch zu Almadén in Anwendung. Es sind die im Jahre 1646 von BUSTAMENTE aus Huancavelica in Peru nach Spanien verpflanzten Bustamente- oder Aludelöfen. Der letztere Name rührt her von den Gefässen, in welchen das Quecksilber zur Condensation gebracht wird. Die Aludeln (Fig. 259) (ein Wort wahrscheinlich arabischen Ursprungs) sind birnförmige Thongefässe von etwa 50 Centim. Länge und 25 Centim. Durchmesser in der grössten Weitung, welche in Reihen neben einander liegen und mit ihren Mündungen in einander gesteckt und hier gut lutirt werden.



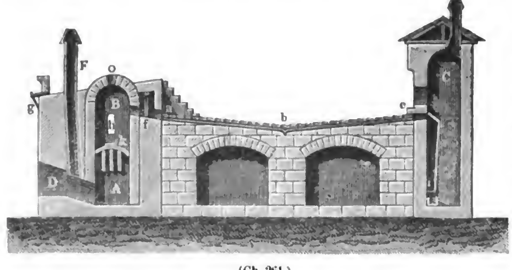
(Ch. 259.)

(Ch. 260.)

Sie werden über Rinnen auf eine zuerst ab- dann aufwärts geneigte Ebene, den Aludelplan, gelegt. Am tiefsten Punkte des Aludelplans fliesst das in den Gefässen verdichtete Quecksilber aus den untersten Aludeln, die ein Loch haben, durch den Canal *b* in die Cisterne *rur* (Fig. 260). Die nicht condensirten Gase treten in die Kammer *C*, wo sich noch etwas Quecksilberdampf in dem mit Wasser gefüllten Gefässe *i* verdichtet (Fig. 261). Die Ofenfüllung beträgt 115 metr. Centner. Auf das Gewölbe des Röstraumes *B* kommt zuerst Quarz, dann Schlich, dann ¾ armes Erz *(china)*, dann mittelreiches Erz *(requiebro)*, reiches Erz *(metal)*, hierauf das letzte Dittel China und zuletzt feinkörniges Erz *(vasciscos)*. Die Eintragsöffnung *o* wird sodann vermauert. Es wird

pag. 123. 146) DITTE, Compt. rend. 92, pag. 353. 147) BOULLAY, Ann. chim. phys. (2) 34, pag. 244. 148) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 90, pag. 33. 149) LASSAIGNE, Ann. chim. phys. 44, pag. 104. 150) SCHINDLER, Repert. 36, pag. 240. 151) KLINGER, Ber. 16 (1883), pag. 997. 152) ANDRÉ, Compt. rend. 104, pag. 431. 153) DAVY, Phil. Transact. 1822, pag. 364. 154) v. BONSDORFF, POGG. Ann. 33, pag. 81. 155) PÉAN DE ST. GILLES, Ann. 84, pag. 266; Ann. chim. phys. (3) 36, pag. 80. 156) MILLON, Ann. chim. phys. (3) 18, pag. 388. 157) DARBY, Ann. 56, pag. 204. 158) ABEL u. RICHMOND, Chem. Soc. quart. Journ. 3, pag. 202; Ann. 76, pag. 253. 159) ZEPHAROVICH, Wien. Akad. Ber. 39, pag. 17. 160) CLARK u. STERN, Amer. Chemist 3, pag. 351. 161) CLEVE, Jahresber. 1862, pag. 150. 162) KOSMANN, Ann. chim. phys. (3) 27, pag. 240. 163) UELSMANN, Jahresber. 1860, pag. 92. 164) ROUCHER, Compt. rend. 19, pag. 773. 165) THAULOW, Journ. prakt. Chem. 31, pag. 370. 166) MILLON, Ann. chim. phys. (3) 18, pag. 391; 27, pag. 353; Jahresber. 27, pag. 181. 167) H. ROSE, POGG. Ann. 40, pag. 75. 168) CLAUDET, Phil. Magaz. J. (4) 2, pag. 253. 169) CARSTANJEN, Dissert. Berlin 1861; GMELIN-KRAUT, Handb. der anorgan. Chem. 170) KROK, Acta Univ. Lund. 1870. 171) JÖRGENSEN, Journ. prakt. Chem. (2) 55, pag. 417. 172) GIBBS u. GENTH, SILLIM. Amer. Journ. (2) 23, pag. 86; Jahresber. 1857, pag. 227. 173) LASSAIGNE, Journ. Chim. méd. 12, pag. 177. 174) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 248. 175) LÖWIG, Mag. Pharm. 33, pag. 7. 176) CLARKE, Constants of Nature, vol. 1, pag. 32. 177) v. BONSDORFF, POGG. Ann. 19, pag. 339. 178) LEFORT, Pharm. J. Transact. (3) 3, pag. 823. 179) DESCLOIZEAUX, Compt. rend. 84, pag. 1418. 180) YVON, Compt. rend. 76, pag. 1607. 181) BOULLAY, Ann.

im Raume *A* ein Holzfeuer unterhalten, dessen Verbrennungsgase durch den Schornstein *F* abziehen können. Am zweiten Tage entfernt man das Feuer, der Schwefel brennt jetzt von selbst durch die von *D* her einströmende Luft weiter. Schweflige Säure und Quecksilberdampf durchziehen die Aludeln, deren mittlere eine Temperatur von höchstens 50° zeigen sollen. Am dritten Tage beginnt die Abkühlung. Das Verfahren ist zeitraubend, mühsam und ungesund, da die Aludeln leicht zerbrechen und bedeutende Quecksilberverluste stattfinden.



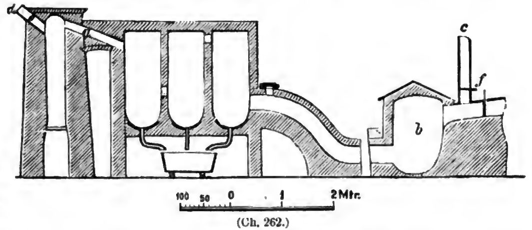
(Ch. 261.)

Rationeller ist die Arbeit in continuirlich betriebenen Schachtöfen, von denen in neuerer Zeit verschiedene Constructionen angegeben worden sind. Bei einigen wird das Erz mit Kohle schichtenweise aufgegeben wie beim Hochofenbetrieb, bei andern wird der Brennstoff auf einem Roste verbrannt, und die Flamme wird in den schachtförmigen Ofenraum geleitet. Die letzteren Oefen sind also Flammöfen mit schachtförmigem Röstraum.

Der Ofen zu Castellazzara in Toscana beruht auf einer von HÄHNER angegebenen Construction. Auf den Rost des gemauerten Ofenschachts werden zunächst Ziegel lose nebeneinander gestellt; dann werden Kohlen aufgeworfen, und darüber kommen Stufferze mit Kohlengichten abwechselnd. Der Ofen wird von unten in Brand gesetzt; die ausgebrannten Erze werden durch eine Oeffnung oberhalb des Rostes ausgezogen. Der Ofenschacht steht durch Canal *a* (Fig. 262) mit drei Condensationskammern in Verbindung. Der Boden der Condensationskammern besteht aus gusseisernen Kesseln, von deren tiefstem Punkt aus Röhren mit Hähnen zum Ablaufen des condensirten Quecksilbers ausgehen. An die letzte Kammer schliesst sich ein langer geneigter Canal an, der in den Condensationsraum *b* mündet, aus welchem die nicht verdichteten Gase

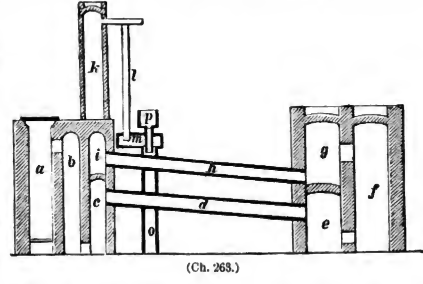
chim. phys. (2) 34, pag. 348, 345. 182) MOHR, Arch. Pharm. (1) 55, pag. 29. 183) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 44, pag. 578; 48, pag. 182. 184) KÖHLER, Ber. 12 (1879), pag. 608. 185) RODWELL u. ELDER, Proc. Roy. Soc. 18, pag. 184. 186) CARNELLEY u. WILLIAMS, Chem. Soc. Journ. 33, pag. 281. 187) WEBER, POGG. Ann. 100, pag. 27. 188) LEA, SILLIM. Amer. Journ. (3) 7, pag. 34. 189) RODWELL u. ELDER, Phil. Trans. 1882, pag. 1143. 190) JÖRGENSEN, Journ. pr. Chem. (2) 2, pag. 347. 191) HUNT, Phil. Magaz. 12, pag. 27. 192) v. BONSDORFF, POGG. Ann. 17, pag. 266. 193) BERTHEMOT, Journ. de Pharm. 14, pag. 613. 194) MEUSEL. Ber. 3 (1870), pag. 123. 195) HESS, DINGL. pol. Journ. 218, pag. 183. 196) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 48, pag. 182. 197) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 48, pag. 175. 198) LIEBIG, SCHWEIGG. Journ. 49, pag. 252, 199) KÖHLER, Ber. 12 (1879), 1187. 200) OPPENHEIM, Ber. 2 (1869), pag. 571. 201) FINKENER, POGG. Ann. 110, pag. 182. 202) SELMI, L'Institut 1844, pag. 523. 203) RIEGEL, Jahrb. prakt. Pharm. 11, pag. 396. 204) BERZELIUS, POGG. Ann. 1, pag. 35. 205) FINKENER, POGG. Ann. 110, pag. 142; 111, pag. 246. 206) FREMY, Ann. chim. phys. (3) 47, pag. 38. 207) FINKENER, POGG. Ann. 110, pag. 628. 208) FINKENER, Ann. 72, pag. 79. 209) ROSE, POGG. Ann. 13, pag. 66. 210) VAUQUELIN, Ann. chim. phys. 95, pag. 103. 211) WÄCHTER, Journ. prakt. Chem. 30, pag. 821. 212) TOPSÖE, Wien. Akad. Ber. 66, pag. 2; Bull. soc. chim. 19, pag. 246. 213) SERULLAS, Ann. chim. phys. (2) 46, pag. 306. 214) ROSCOE, Chem. News 14, pag. 220. 215) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 79. 216) LEFORT, Journ. de Pharm. (3) 8 (1845), pag. 5. 217) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 44, pag. 570. 218) LANTSCH, Journ. prakt. Chem. 100, pag. 86. 219) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 134, pag. 368, 499.

durch die Esse *c* abziehen. Durch den Canal *e* werden nach Oeffnen des Schiebers *d* neue Gichten in den Ofen gebracht. Der Schieber *f* dient zur Regulirung des Gasstroms. In diesem Ofen werden sehr arme, nur 0·003 bis 0·004 % Quecksilber haltende Erze verarbeitet.



(Ch. 262.)

Der Ofen in Valalta im Venetianischen (6) hat ein anderes Condensationssystem (Fig. 263). Aus dem 6·5 Meter hohen Schachtofen passiren die Quecksilberdämpfe nach einander die Kammern *b* und *c*, die befeuchtete Holzröhre *d*, die Kammern *e*, *f* und *g*, die Holzröhre *h*, die Kammern *i* und Esse *k* und treten durch *l* und *m* in das Abfallrohr *o*. Hier mündet der Saugrüssel eines Wassergerinnes *p*. Das Wassertrommelgebläse saugt die letzten Antheile der noch nicht verdichteten Röstprodukte an. In 24 Stunden können bis 20000 Kgrm. Erz verarbeitet werden. Die Röhren *d* und *h* sind aus Holz und nicht aus Eisen, weil jenes eine grössere Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Schwefeldioxyd zeigt, als letzteres.

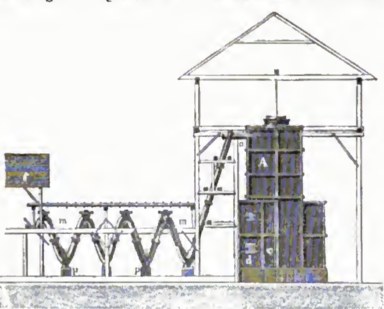


(Ch. 263.)

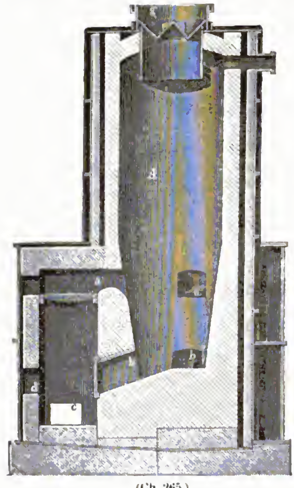
Zu den Flammöfen mit schachtförmigem Röstraum gehören die neueren von Exeli construirten Oefen in Idria (7). Dieselben sind mit Eisenplatten gepanzert, um den durch das

220) Benckieser, Ann. 17, pag. 259. 221) Rammelsberg, Pogg. Ann. 134, pag. 526. 222) Gibbs, Ber. 4 (1871), pag. 280. 223) Péligot, Ann. chim. phys. 54, pag. 25. 224) Gerhardt, Ann. 72, pag. 74. 225) Lang, Journ. pr. Chem. 86, pag. 361. 226) Mitscherlich, Pogg. Ann. 9, pag. 387. 227) Lefort, Ann. 56, pag. 247. 228) Marignac, Ann. chim. phys. (3) 27, pag. 332; Ann. 72, pag. 1. 229) Kane, Ann. chim. phys. 72, pag. 236, 252. 230) Millon, Ann. chim. phys. (3) 18, pag. 361. 231) Pagenstecher, Repert. 14, pag. 188. 232) Rammelsberg, Pogg. Ann. 109, pag. 377. 233) Städeler, Ann. 87, pag. 129. 234) H. Rose, Pogg. Ann. 13, pag. 67. 235) Barfoed, Journ. prakt. Chem. 93, pag. 230. 236) Preuss, Ann. 29, pag. 326. 237) H. Rose, Pogg. Ann. 40, pag. 75. 238) Palm, Chem. Centralbl. 1863, pag. 122. 239) Souville, Journ. de Pharm. 26, pag. 474. 240) Rammelsberg, Pogg. Ann. 56, pag. 318. 241) Kirchhoff, Scherer's Ann. Chem. 2, pag. 30. 242) Rammelsberg, Pogg. Ann. 59, pag. 472. 243) Rammelsberg, Pogg. Ann. 67, pag. 504. 244) Péan de St. Gilles, Compt. rend. 34, pag. 905; Ann. 84, pag. 264. 245) Wicke, Ann. 95, pag. 176. 246) Hirzel, Ann. 84, pag. 258. 247) Planche, Ann. 66, pag. 168. 248) Städeler, Ann. 87, pag. 129. 249) Braham, Chem. News 42, pag. 163. 250) Kane, Ann. chim. phys. (3) 72, pag. 273. 251) Brooks, Pogg. Ann. 66, pag. 63. 252) Mohr, Ann. 31, pag. 180. 253) Ditte, Ann. chim. phys. (5) 17, pag. 120; Compt. rend. 87, pag. 794. 254) Cameron, Analyst 1880, pag. 144. 255) Eisfeldt, Arch. Pharm. (2) 76, pag. 16. 256) Hopkins, Sillim. Amer. J. 18, pag. 364. 257) Palm, Chem. Centralbl. 1863, pag. 121. 258) Barfoed, Jahresber. 1864, pag. 282. 259) Jacobsen, Pogg. Ann. 68, pag. 410. 260) H. Rose, Pogg. Ann. 40, pag. 75.

Eindringen des Quecksilbers in das Mauerwerk entstehenden Verlust zu vermeiden. Statt der gemauerten Condensationskammern ist eine Zickzack-Röhrencondensation angeordnet. An dem etwa 4 Meter hohen Ofenschacht *A* sind drei Holzfeuerungen (*a*) angebracht (Fig. 264). Es sind drei obere Ausziehöffnungen *b* und drei untere *c* vorhanden, bei deren Durchstreichen sich die Luft an den Erzstücken erwärmt und dadurch eine energischere Röstung des Erzes bewirkt (Fig. 265). Durch die Thür *d* gelangt man beim Ziehen des Erzes zu der Ausziehöffnung *b*. Die Gichtöffnung *g* hat einen Conus mit Wasserverschluss für das Chargiren des Ofens. Die Dämpfe werden in den eisernen Schenkelröhren *m* condensirt, welche in drei Reihen angeordnet sind und durch Rohr *n* mit dem Ofenschacht in Verbindung stehen. Die untere Biegung der Röhren mündet in untergesetzte Gusseisenkasten *p*, so dass ein continuirlicher Abfluss stattfinden kann. Durch die Putzscheiben *e* kann angesetzter »Stupp« abgekehrt werden. Schliesslich münden die Schenkelröhren in Condensationskammern *f*. Die Condensation ist eine sehr vollständige.



(Ch. 264.)



(Ch. 265.)

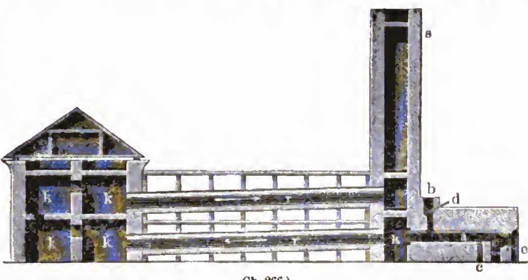
Eine ähnliche Einrichtung zeigen die Oefen zu Neu-Almadén in Californien. Die gepanzerten Schachtöfen in Idria sind neuerdings von H. LANGER abgeändert worden (8).

Für Kleinerz und Schlich werden Röstöfen verwendet, die den bekannten Kiesröstöfen nachgebildet sind; so benutzt der KNOX-Ofen in Neu-Almadén das Princip des GERSTENHÖFER-schen Röstofens, der LIVERMOORE-Ofen ist dem Röstofen von HASENCLEVER und HELBIG ähnlich (9). PATERA hat einen Muffelofen angegeben, welcher ein sehr vollständiges Ausbringen des Quecksilbers gestattet (10).

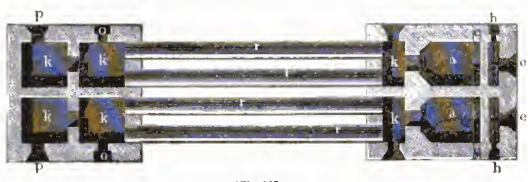
Erzklein, welches in Schachtöfen den Zug verhindern würde, wird auch in Flammöfen

261) KÖHLER, POGG. Ann. 89, pag. 146. 262) CAMERON u. DAVY, Chem. News 44, pag. 63. 263) DARBY, Ann. 65, pag. 211. 264) GEUTHER, Ann. 106, pag. 244. 265) MILLON, Journ. pr. Chem. 80, pag. 214. 266) CLARK u. STERN, Amer. Chem. Journ. 3, pag. 351. 267) PALM, Chem. Centralbl. 1863, pag. 175; GMELIN's Handbuch d. anorganischen Chem. 3, pag. 872. 268) STRUVE, Petersb. Akad. Bull. 12, pag. 142. 269) SETTERBERG, POGG. Ann. 19, pag. 50. 270) H. ROSE, POGG. Ann. 53, pag. 117. 271) WITTSTEIN, Repert. 57, pag. 42. 272) MILLON, Ann. chim. phys. (3) 19, pag. 368. 273) GOSSMANN, Repert. 61, pag. 131. 274) BERZELIUS, POGG. Ann. 1, pag. 200. 275) FINKENER, POGG. Ann. 111, pag. 246. 276) GERHARDT, Jahresber. 1849, pag. 283. 277) SCHWARZENBERG, Ann. 65, pag. 133. 278) LIEBIG, Ann. 85, pag. 307. 279) REYNOSO, Compt. rend. 34, pag. 795. 280) GERHARDT, Ann. 72, pag. 81.

abgeröstet. So sind in Idria die von ALBERTI angegebenen in Gebrauch. Nach dem Anheizen des Ofens werden die Erze durch die Beschickungsöffnung *b* auf den Herd *a* gebracht (Fig. 266). Von hier geht die Flamme mit den Röstprodukten in die Vorkammer *k*, welche durch ein Gewölbe von dem darüber stehenden Schornstein getrennt ist. Die Gase und Dämpfe kommen weiter durch die Röhren *rr* in die Kammern *k' k'* und von den obern Kammern *k' k'* durch Röhre *r'* in den Schornstein, wo sie anfänglich in Kanälen noch einen langen Zickzackweg zurückzulegen haben (Fig. 267). Nachdem das erste Drittel des Erzes abgeröstet ist, zieht man dasselbe in die Absturzöffnung (Rösche) *c*, das übrige Erz nach vorn und bringt frisches Erz auf den Herd. Nur bei dieser Operation wird die Arbeitsthür *e* geöffnet, sonst sind alle Fugen derselben sorgfältig verkittet. Auch die Heizthür *h* und die Thür zur Brandgasse *c* sind in der Regel verschlossen. Ein geringer Theil Quecksilber sammelt sich in den am Boden der Condensationskammern *k'* befindlichen Capellen *p*, das meiste bleibt in den durch auffliessendes Wasser gekühlten, eisernen Röhren *r* und *r'*, vermischt mit Russ und Staub. Dieser »Stupp« wird auf Schüsseln getrocknet und dann auf einer hölzernen Bühne zerrieben, von wo das Quecksilber abfliesst. Der noch Quecksilber enthaltende Rückstand wird auf Schüsseln in die Vorkammern gestellt oder in besonderen Oefen destillirt. In 24 Stunden werden 66 metr. Centner Erz verarbeitet (11).



(Ch. 266.)



(Ch. 267.)

2. Zersetzung der Erze unter Anwendung von Zuschlägen (12). Diese Methode

281) GLADSTONE u. HOLMES, Chem. Soc. Journ. (2) 4, pag. 1. 282) BERZELIUS, Ann. 46, pag. 256. 283) SIMON, POGG. Ann. 40, pag. 442. 284) SIMON, POGG. Ann. 41, pag. 424. 285) BERZELIUS, POGG. Ann. 7, pag. 149. 286) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 52, pag. 229. 287) FRITZSCHE u. STRUVE, Petersb. Akad. Bull. 6, pag. 81; Journ. pr. Chem. 41, pag. 97. 288) ROSE, POGG. Ann. 20, pag. 158. 289) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 248. 290) CAILLOT u. CORRIOL, Journ. de Pharm. 9, pag. 381. 291) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 48, pag. 170. 292) NESSLER, Chem. Centralbl. 1856, pag. 529. 293) KANE, POGG. Ann. 42, pag. 330. 294) ULLGREN, POGG. Ann. 42, pag. 385. 295) SCHWARZENBACH, Jahresber. 1864, pag. 285. 296) RICE, Pharm. J. Trans. (3) 6, pag. 765. 297) SCHWARZENBACH, Ber. 8 (1875), pag. 1231. 298) SONNENSCHEIN, Ann. 101, pag. 20. 299) KOSMANN, Ann. chim. phys. (3) 27, pag. 240. 300) ISAMBERT, Compt. rend. 66, pag. 1259. 301) MITSCHERLICH, Journ. prakt. Chem. 19, pag. 453. 302) MILLON, Ann. chim. phys. (3) 18, pag. 397. 303) WÖHLER, POGG.

wird nur an wenigen Orten ausgeführt, da der Brennmaterialverbrauch dabei ein erheblicher ist. Zu Littai in Krain werden die etwa 3§ Quecksilber führenden Erze zerkleinert und mit 5 bis 6§ Aetzkalk gemischt. Dies Gemisch wird in Muffelöfen erhitzt; in 24 Stunden werden die Muffeln 4 Mal entleert und neu beschickt. Die Condensation des abdestillirenden Quecksilbers geht in Röhren verhältnissmässig leicht von statten. In Idria wurde früher das zerkleinerte Erz mit Aetzkalk zu Ziegeln geformt, welche in eisernen Muffeln erhitzt wurden. Zu Horowitz in Böhmen wurde Eisenhammerschlag zur Zersetzung benutzt und die Destillation in Glockenöfen ausgeführt; zu Moschellandsberg in der Pfalz wurde unter Kalkzuschlag in thönernen Krügen destillirt.

Das nach den beschriebenen Methoden gewonnene Quecksilber ist durch beigemengte Fremdstoffe verunreinigt. Von diesen wird es mechanisch befreit, indem es durch Leinwand oder Leder gepresst wird. Das gereinigte Quecksilber wird in Beuteln von sämisch gegerbtem Leder oder in schmiedeeisernen, verschraubten Flaschen in den Handel gebracht.

In den Condensationsvorrichtungen lagert sich bei dem erwähnten Verfahren der sogen. Stupp ab. Es ist dies ein inniges Gemenge von Quecksilber, Quecksilberoxyd, Quecksilbersulfat, Zinnober, Russ, harzigen und fettigen Stoffen. Durch Pressen in feuchtem Zustande unter Beimengung von Kalkhydrat wird derselbe von dem grössten Theil seines bis zu 80§ betragenden Quecksilbergehaltes befreit. Der noch immer an Quecksilber reiche Pressrückstand wird dann in den Ofen zurückgegeben.

3. Quecksilbergewinnung auf nassem Wege. Um die sehr beträchtlichen Verluste an Quecksilber bei der trockenen Gewinnungsmethode zu vermeiden, hat man wiederholt den nassen Weg eingeschlagen; jedoch ist ein durchschlagender Erfolg bis jetzt noch nicht erzielt worden. Nach dem Verfahren von SIEVEKING (13) wird das Erz auf Kollermühlen unter Wasser gemahlen und der Schlamm in rotirenden Fässern mit einer Lösung von Kochsalz und Kupferchlorür bei Gegenwart einer granulirten Legirung von Kupfer-Zink behandelt. Es findet folgende Reaction statt:

$$HgS + Cu_2Cl_2 = CuCl_2 + CuS + Hg.$$

Das ausgeschiedene Quecksilber amalgamirt sich mit der Kupferlegirung und wird dann durch Destillation gewonnen.

WAGNER (14) hat zur Oxydation des Quecksilbers gesättigtes Bromwasser oder eine Lösung von Brom in concentrirter Salzsäure vorgeschlagen.

Aus Erzen, welche das Quecksilber als Chlorür enthalten, kann man dasselbe mittelst einer Lösung von Natriumthiosulfat ausziehen. Man hat auch versucht, das Sulfid der Zinnobererze durch Kupferchlorid in Chlorid umzuwandeln und dies dann in Lösung zu bringen, ohne sonderlichen Erfolg. Noch weniger hat es sich bewährt, das Schwefelquecksilber durch Alkalisulfhydrat zu extrahiren und aus der Lösung Quecksilbersulfid durch Salzsäure zu fällen.

Das in den Hütten gewonnene Quecksilber wird durch dicke Leinwandsäcke filtrirt und meistens in schmiedeeisernen Flaschen in den Handel gebracht. Das Quecksilber des Handels ist niemals ganz rein, es enthält meistens mehr oder weniger grosse Mengen anderer Metalle aufgelöst, besonders Blei, ferner Silber, Kupfer, Zinn, Zink, Wismuth. Je mehr fremdes Metall das Quecksilber enthält, um so leichter bedeckt es sich mit einem grauen Häutchen der ver-

---

Ann. 26, pag. 203. 304) KRUG, Arch. Pharm. (2) 42, pag. 1. 305) DUFLOS, N. Arch. Pharm. 23, pag. 311. 306) FLÜCKIGER, Ber. 8 (1875), pag. 1619. 307) WEYL, POGG. Ann. 131, pag. 547. 308) FINKENER, POGG. Ann. 110, pag. 142, 628. 309) HIRZEL, Ann. 84, pag. 258. 310) PLANTAMOUR, Ann. 40, pag. 115. 311) KANE, POGG. Ann. 42, pag. 367. 312) NESSLER, Jahresber. 1856, pag. 409. 313) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 82. 314) WITTSTEIN, Repert. 57, pag. 44; 63, pag. 322 315) SOUBEIRAN, Ann. chim. phys. (2) 36, pag. 220. 316) MITSCHERLICH, POGG. Ann. 9, pag. 399; Journ. pr. Chem. 19, pag. 455. 317) SCHMIEDER, Journ. prakt. Chem. 75, pag. 147. 318) HIRZEL, Jahresber. 1852, pag. 421. 319) WEYL, POGG. Ann. 121, pag. 601; 131, pag. 539. 320) H. ROSE, POGG. Ann. 24, pag. 335; 40, pag. 75. 321) EMMERLING, Ber. 12 (1879), pag. 152. 322) ASCHAN, Chem. Ztg. 10, pag. 82, 102. 323) DRANTY, Journ. Chim. méd. 12, pag. 650. 324) H. ROSE, POGG. Ann. 51, pag. 423. 325) CAPITAINE, Journ. Pharm. 25, pag. 559; Journ. prakt. Chem. 18, pag. 422.

unreinigenden Legirungen, in Folge dessen die Leichtflüssigkeit der Quecksilbertropfen merklich vermindert wird und das Quecksilber eine Glaswand benetzt, an derselben haftet.

Von Staub und dergl. kann man das Quecksilber mechanisch befreien, indem man es durch Leder presst, durch Watte filtrirt oder nach SCHRÖDTER durch ein spanisches Rohr (15).

Um die metallischen Verunreinigungen zu beseitigen, destillirt man das Quecksilber aus eisernen Retorten, nachdem es mit einer Schicht Eisendrehspähne bedeckt worden ist, um das Umherspritzen möglichst zu verhindern. Nach WRIGHT (16) führt man die Destillation zweckmässig im Vacuum aus. Zinn und Wismuth destilliren indessen mit über.

Empfehlenswerther ist die Reinigung auf nassem Wege. Man lässt das Quecksilber längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure oder Mercuronitratlösung in Berührung. Es gehen dann die leichter als Quecksilber oxydirbaren Metalle in Lösung. Mercuronitrat setzt sich mit Blei z. B. so um, dass lösliches Bleinitrat und Quecksilber entstehen. Zinn und Antimon werden in Oxyde verwandelt, welche durch Abspülen oder Filtriren leicht zu beseitigen sind. Man trennt das Quecksilber von der sauren Flüssigkeit mittelst eines Scheidetrichters, wäscht es mit Wasser aus und filtrirt es nach dem Scheiden vom Wasser durch einen mit Baumwolle verstopften Trichter oder durch ein durchlochtes Filter von dickem Papier.

Statt mit Salpetersäure kann man das Quecksilber auch mit englischer Schwefelsäure längere Zeit in Berührung bringen, oder nach KARSTEN mit Eisenchloridlösung, welche unter Bildung der Chlorüre der fremden Metalle und event. von etwas Quecksilberchlorür zu Eisenchlorür reducirt wird. ULEX (17) hebt als Vorzug der Anwendung von Eisenchlorid hervor, dass das Quecksilber dadurch in hohem Grade zertheilt wird, indem das entstandene Quecksilberchlorür das Zusammenfliessen der Quecksilberkügelchen verhindert.

L. MEYER (18) hat einen zweckmässigen Apparat angegeben, bei welchem das Quecksilber aus einem durch einen Hahn abschliessbaren Gefässe in feinem Strahle in die Reinigungsflüssigkeit gelangt. Diese befindet sich in einem langen Glasscylinder, der unten durch einen etwas weiteren, mit Quecksilber gefüllten Cylinder abgeschlossen ist. Letzterer muss von solcher Höhe sein, dass sein Quecksilber der Flüssigkeitssäule in der langen Röhre das Gleichgewicht hält, also etwa $\frac{1}{16}$ der Höhe der letzteren haben. Derselbe hat in entsprechender Höhe ein seitliches Abflussrohr.

BRÜHL (19) empfiehlt als Reinigungsflüssigkeit Chromsäurelösung oder ein Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Reines Quecksilber erhält man ferner durch Destillation von reinem Zinnober mit einem gleichen Gewicht an Eisenfeile oder Aetzkalk, oder auch durch Destillation von Quecksilberchlorid und Eisenfeile. Man kann auch Quecksilberchloridlösung mit reinem Eisen bei Siedehitze zersetzen. Durch Destillation von Quecksilberoxyd erhält man nur ein zähflüssiges Metall, da das verflüchtigte Quecksilber in der Sauerstoffatmosphäre sich zum Theil wieder oxydirt. Man muss dann das entstandene Quecksilberoxyd durch Digeriren mit verdünnter Salpetersäure in Lösung bringen.

Eigenschaften.

Das Quecksilber ist das einzige Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Sein Schmelzpunkt liegt nach CAVENDISH (22) bei —39·38°, nach HUTCHINS bei —38·85°, nach REGNAULT (23) bei —38·50, nach MALLET (24) bei —38·85°.

Die Schmelzwärme wurde von PERSON (25) zu 2·84 Cal. bestimmt; die Verdampfungswärme beträgt 77 Cal.

Die specifische Wärme im festen Zustande ist ungefähr gleich der im flüssigen Zustande. Sie beträgt 0·0319 [REGNAULT (26)] bezw. 0·0335 [KOPP (20)]. Im festen Zustande bildet das Quecksilber ein graues Metall, welches etwa wie Blei hämmerbar und dehnbar ist. Es krystallisirt in Form von Oktaëdern.

Das Volumgewicht des flüssigen Quecksilbers beträgt nach REGNAULT (27) 13·596 bei 0°, nach KOPP (21) 13·595 bei 0°. Ferner wird angegeben: 13·5592 (KARSTEN), 13.535 bei 26° (KUPFFER), 13·568 (CAVENDISH und BRISSON), 13·575

(FAHRENHEIT), 13·613 bei 10° (BIDDLE), 13·584 (BALFOUR-STEWART), 13·5953 bei 0° [VOLKMANN (28)].

Im festen Zustande ist seine Dichtigkeit 15·19 [JOULE (29)], 14·39 bis 14·1992 bei der Schmelztemperatur [MALLET (30)]. Der Coëfficient der cubischen Ausdehnung zwischen 24 und 299° ist nach WÜLLNER (31) 0·000181163.

Die elektrische Leitungsfähigkeit ist von MATTHIESSEN zu 1·63 bei 22·8° (die des Silbers bei 0° = 100) bestimmt worden. Auch der Dampf des Quecksilbers ist ein elektrischer Leiter. Die Leitungsfähigkeit für Wärme ist nach CALVERT und JOHNSON 53·3 (Silber = 1000). GRIPON (31a) giebt nur 35·4 an. Nach HERWIG (31b) ist die Leitungsfähigkeit für Wärme zwischen 40 und 160° von der Temperatur unabhängig, während die für Elektricität variirt.

Im flüssigem Zustande ist das Metall silberweiss, sehr glänzend und leicht beweglich (daher der Name Quecksilber, im Englischen *Quicksilver*, Lateinisch *Argentum vivum)*. Die leichte Fliessbarkeit wird aber durch seinen Gehalt an fremden Metallen erheblich beeinträchtigt. In den wässrigen Lösungen einiger Salze, z. B. des Chlorcalciums, sind die durch Schütteln des Quecksilbers erzeugten Tröpfchen nur schwer wieder zu vereinigen.

Der Siedepunkt des Quecksilbers liegt nach DULONG und PETIT bei 350° des Luftthermometers, entsprechend 360° des Quecksilberthermometers, nach REGNAULT (23) bei 357·25°, nach CRICHTON (32) bei 346·5°, nach DALTON bei 349°, nach HEINRICH (33) bei 356·25°, nach PICTET (34) bei 350°, nach MEIER und CRAFTS (35) bei 355°.

Die Gasdichte wurde von BINEAU zu 6·933, von DUMAS zu 6·976 bestimmt. Nach V. MEYER (36) ist dieselbe 6·86 bei 440°, 6·81 bei 1567°.

Die Spannkraft des Quecksilberdampfes, ausgedrückt in Millimetern Quecksilber, zeigt folgende Tabelle nach REGNAULT (37) abgekürzt:

Temp. °C.	Spannkraft in Millim.	Temp. °C.	Spannkraft in Millim.	Temp. °C.	Spannkraft in Millim.	Temp. °C.	Spannkraft in Millim.
0	0·02	170	8·091	290	194·46	410	1864
+ 2	0·037	180	11·000	300	242·15	420	2177·53
40	0·0767	190	14·84	310	299·69	430	2533
60	0·164	200	19·90	320	368·73	440	2934
80	0·353	210	26·35	330	450·91	450	3384·35
100	0·746	220	34·70	340	548·35	460	3888
110	1·073	230	45·35	350	663·18	470	4450
120	1·534	240	58·82	360	797·74	480	5062
130	2·175	250	75·75	370	954·65	490	5761
140	3·059	260	96·73	380	1139·65	500	6520·25
150	4·266	270	123·01	390	1346·71	510	7354
160	5·900	280	155·17	400	1587·96	520	8265

Der Quecksilberdampf diffundirt wie andere Gase, was durch das Braunwerden von Papier zu erkennen ist, das mit Goldchlorid oder einer andern leicht reducirbaren Metallverbindung getränkt ist.

Die Geschwindigkeit der Destillation von Quecksilber wird durch äusserst geringe Beimengungen gewisser Metalle erheblich verringert; $\frac{1}{10000}$ Blei genügt nach MILLON (38), um die Destillationsgeschwindigkeit 13 mal geringer zu machen. Es ist dies, wie BARRESWIL (39) bemerkt, die Folge davon, dass sich auf der Oberfläche des Metalls eine dünne Schicht Oxyd des oxydablen Metalls bildet.

Das Spectrum (40) des Quecksilbers wird erhalten, indem man in der Luft Funken nach Quecksilber überspringen oder im GEISSLER'schen Rohre Entladungen durch Quecksilberdämpfe stattfinden lässt. Einige Linien erhält man auch, wenn Funken nach der Lösung eines Quecksilbersalzes überspringen [LECOQ de BOISBAUDRAN (41)]. Charakteristische Linien finden sich im Orange, Gelb und Indigo. Nach THALÉN sind die Wellenlängen der wichtigsten Linien, in Milliontel Millimeter ausgedrückt: 6151 (Orange), 5790, 5768, 5461 (Gelb), 4358 (Indigo). Der ultraviolette Theil des Spectrums ist von H. W. VOGEL (42), sowie von HARTLEY untersucht worden. Nach PIERCE geben Mercuro- und Mercurichlorid, Mercuribromid und -jodid im GEISSLER'schen Rohre für jede Verbindung eigenthümliche Bandenspectren. Nach LOCKYER (43) giebt Quecksilberdampf kein Absorptionsspectrum.

Chemische Eigenschaften. Quecksilber absorbirt in geringem Maasse Sauerstoff unter Bildung von Oxydul schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie BERTHELOT (44) nachgewiesen hat. Rasch findet die Oxydation an der Luft bei nahezu der Siedetemperatur des Metalles statt zu Quecksilberoxyd, *Mercurius praecipitatus per se.* Stark oxydirende Körper, wie Kaliumpermanganat, führen ebenfalls Oxydation herbei, in der Kälte zu Oxydul, in der Wärme zu Oxyd.

Schwefel vereinigt sich leicht mit Quecksilber. Schon durch Zusammenreiben beider Körper bei gewöhnlicher Temperatur tritt Bildung von schwarzem Sulfid ein. Auch die Halogene vereinigen sich direkt mit Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur; Phosphor, Arsen, Selen erst bei Wärmezufuhr.

Viele Metalle bilden mit Quecksilber direkt Legirungen, die sogen. Amalgame. Eisen, Nickel, Kobalt, Platin vereinigen sich nicht direkt mit Quecksilber.

In Salpetersäure, auch verdünnter, löst sich das Quecksilber leicht auf, in kalter verdünnter zu Mercuronitrat, in heisser oder concentrirter zu Mercurinitrat. Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht ein, heisse concentrirte löst je nach der Temperatur zu Mercuro- oder Mercurisulfat unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Von Chlorwasserstoffgas oder starker Salzsäure wird das Quecksilber unterhalb seines Siedepunktes nicht angegriffen; erst bei Rothgluth wird Chlorwasserstoff, aber nur unvollständig, zersetzt. Bei Gegenwart von Luft wird das Quecksilber allmählich von Salzsäure angegriffen. Jodwasserstoffgas wird vom Quecksilber unter Bildung von Quecksilberjodid und Wasserstoff rasch zersetzt; langsamer Bromwasserstoff [BERTHELOT (45)]. Auch Selenwasserstoff wird durch sehr lange dauernde Berührung mit Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur merklich zersetzt, nicht aber Schwefelwasserstoff, dessen Zersetzung durch Quecksilber erst bei einer Temperatur von 550° bemerkbar wird [BERTHELOT (46)] Die Bildungswärmen der beiden Wasserstoffverbindungen machen dies erklärlich. Die Wärmetönung bei Bildung des Schwefelwasserstoffs ist positiv, ein exothermischer Vorgang: S (fest) + 2H = + 4 · 6 Cal., die Bildung des Selenwasserstoffs ist endothermisch: Se (fest) + 2H = — 13 · 2.

Folgende Tabelle enthält einige thermochemische Angaben, Bildungswärmen einiger Quecksilberverbindungen, bezogen auf flüssiges Quecksilber, nach BERTHELOT.

Quecksilberoxydul, fest; $Hg_2 + O$	+ 42·2	Cal.
Quecksilberoxyd, fest; Hg + O	+ 30·7	„
Quecksilbersulfid, fest; Hg + S (gasf.)	+ 22·2	„
Quecksilbersulfid, fest; Hg + S (fest)	+ 18·2	„

Quecksilberchlorür, fest; $Hg_2 + Cl_2$ (gasf.)	+ 82·5 Cal.
Quecksilberchlorid, fest; $Hg + Cl_2$	+ 62·8 „
Quecksilberchlorid, gelöst; $Hg + Cl_2$	+ 59·9 „
Quecksilberbromür, fest; $Hg_2 + Br_2$ (gasf.)	+ 78·4 „
Quecksilberbromür, fest; $Hg_2 + Br_2$ (flüchtig) . . .	+ 70·4 „
Quecksilberbromid, fest; $Hg + Br_2$ (gasf.).	+ 59·8 „
Quecksilberbromid, fest; $Hg + Br_2$ (flüchtig)	+ 51·8 „
Quecksilberjodür, fest; $Hg_2 + J_2$ (fest)	+ 47·6 „
Quecksilberjodür, fest; $Hg_2 + J_2$ (gasf.)	+ 58·4 „
Quecksilberjodid, fest; $Hg + J_2$ (fest)	+ 34·0 „
Quecksilberjodid, fest; $Hg + J_2$ (gasf.)	+ 44·8 „

Das Atomgewicht (47) des Quecksilbers wurde von SEFSTRÖM (1812) zu 202·03, von BERZELIUS (1826) zu 199·26, von TURNER (1835) im Mittel zu 200·09, von ERDMANN und MARCHAND (1844) zu 199·6 und 200·03, von SVANBERG (1845) zu 199·18, von MILLON (1846) zu 199·7 bestimmt. Die wahrscheinlichste Zahl ist nach L. MEYER und SEUBERT 199·8. Das specifische Gewicht des Quecksilberdampfes ist, wie oben angegeben, auf Luft bezogen 6·933, also auf Wasserstoff bezogen : $28·87 \times 6·933 = 200·15$; d. h. das Atomgewicht des Quecksilbers ist gleich dem Volumgewicht oder gleich dem Moleculargewicht. Das Quecksilbermolekul enthält also, analog dem des Cadmiums, nur ein Atom; Quecksilberdampf besteht aus isolirten Atomen.

Das Quecksilber zeigt sich in seinen Verbindungen als zweiwerthiges Element. Wie das Kupfer liefert es zwei Reihen von Verbindungen. In den Quecksilberoxyd- oder Mercuriverbindungen ist ein Atom des zweiwerthigen Quecksilbers enthalten; in den Quecksilberoxydul- oder Mercuroverbindungen sind zwei Atome Quecksilber in Gestalt eines Doppelatoms, d. h. der zweiwerthigen Gruppe — Hg — Hg — vorhanden.

Anwendung des Quecksilbers.

Das Quecksilber lässt sich in den Zustand sehr feiner Zertheilung überführen. Durch Schütteln mit Wasser, Terpentinöl, Salmiaklösung, Aether und andern Flüssigkeiten wird es in ein graues Pulver verwandelt, den sogen. *Aethiops per se*. In noch feinere Vertheilung wird es durch Zusammenreiben mit festen oder halbfesten, chemisch darauf nicht einwirkenden Stoffen gebracht; z. B. durch Reiben mit Schwefelantimon, Graphit, Kreide, Zucker, Gummi, Fett. Das graue Pulver besteht aus sehr kleinen Quecksilberkügelchen, deren Vereinigung zu grösseren Tropfen durch jene Stoffe verhindert wird. Auf diese Weise fein vertheiltes Quecksilber bezeichnet man in der Pharmacie als getödtetes oder extinguirtes Quecksilber. Mehrere derartige Präparate sind oder waren früher officinell; z. B. der *Aethiops antimonialis* (Schwefelantimon und Quecksilber), *Aethiops graphiticus* (Graphit und Quecksilber), *Aethiops cretaceus* (Kreide und Quecksilber), *Aethiops saccharatus* (Zucker und Quecksilber), *Aethiops gummosus* (Gummischleim und Quecksilber) und besonders *Aethiops adiposus* oder *Unguentum mercuriale*, die graue Quecksilbersalbe (Fett und Quecksilber). In diesem fein vertheilten Zustand übt das Quecksilber eine sehr energische Wirkung auf den Organismus aus, während es in zusammenhängendem Zustande ohne besonders nachtheilige Folgen verschluckt werden kann. Quecksilberdampf ist äusserst giftig. Längere Anwendung von Quecksilberpräparaten erzeugt Speichelfluss, Geschwüre im Munde, Abmagerung und schliesslich völlige Zerrüttung des Organismus. Auch die Ver-

bindungen des Quecksilbers sind giftig, besonders die löslichen sind acute Gifte. Im allgemeinen sollen die Quecksilberoxydulverbindungen milder wirken, als die Quecksilberoxydverbindungen.

Das Quecksilber wird in grosser Menge zur Herstellung von Thermometern, Barometern, Quecksilberluftpumpen und andern physikalischen Instrumenten benutzt, ferner zur sogen. Feuervergoldung, als Zinnamalgam zum Belegen von Spiegeln. Viele seiner Verbindungen dienen technischen Zwecken und als Heilmittel. Das meiste Quecksilber wird wohl in der Metallurgie zur Extraction von Gold und Silber aus ihren Erzen mittelst des Amalgamationsprocesses verbraucht.

Amalgame.

Die Legirungen des Quecksilbers mit andern Metallen nennt man Amalgame (von μάλαγμα, das Erweichende, Pflaster, μαλάσσειν, weich machen, mit arabischem Artikel). Viele entstehen durch unmittelbare Berührung bei gewöhnlicher Temperatur, andere, wie das des Aluminiums, beim Erwärmen. Bisweilen stellt man sie durch Zersetzung zwischen einem Alkalimetallamalgam und einem Metallsalz her, oder, wie die Amalgame der Metalle der alkalischen Erden, indem man das Metalloxyd unter Anwendung von Quecksilber als negativer Elektrode, elektrolytisch zersetzt.

Nach Regnault (48) scheint es, dass diejenigen Amalgame, die unter Absorption von Wärme entstehen, elektronegativer sind, als die mit dem Quecksilber verbundenen Metalle. Dies trifft zu für die Amalgame des Zinks, Zinns und Bleis. Diejenigen Amalgame, wie die des Cadmiums und der Alkalimetalle, welche unter Entwicklung von Wärme entstehen, sind in Bezug auf diese Metalle elektropositiv. Uebrigens sind die Bildungswärmen nur für die Kalium- und Natrium-Amalgame zahlenmässig bekannt.

Berthelot (49) giebt in dieser Beziehung folgende Zahlen

Atome Hg auf 1 K	Cal.	Zustand	Hg auf 1 Na	Cal.	Zustand
58	+ 35·8	flüssig	25	+ 18·8	flüssig
25·5	30·2	breiig	13·5	19·8	breiig
14·5	37·7	„	6	21·1	fest
12	34·0	krystall.	4·55	21·1	„
10·4	34·2	fest	2·30	18·0	„
9·6	34·8	„	2	17·8	„
5·5	29·7	„	1·04	10·3	„
2·2	20·6	„			
1·45	15·3	„			

Berthelot schliesst, dass nur die Amalgame KHg_{12} und KHg_4 als selbstständige Verbindungen existiren. Für Natrium liegen die Verhältnisse verwickelter. Diese beträchtlichen Wärmemengen sind immerhin geringer, als die bei der Zersetzung des Wassers durch die Alkalimetalle auftretenden. Diese Amalgame können daher zu einer weniger energischen Wasserstoffentwicklung dienen, als sie durch die Alkalimetalle selbst hervorgebracht wird. Dies ist oft vortheilhaft und bedingt die häufige Anwendung dieser Körper in der organischen Chemie. Bemerkenswerth ist es, dass die verdünnten Amalgame beider Alkalimetalle sich gegen Wasser umgekehrt verhalten wie diese selbst. Kalium entwickelt bei weitem mehr Wärme als Natrium bei der Einwirkung auf Wasser; Natriumamalgam mit 25 Hg dagegen 6 Cal. mehr als das entsprechende Kaliumamalgam.

Nach MERZ und WEITH (62) verlieren die Amalgame des Goldes, Silbers, Kupfers, Wismuths, Bleis, Zinns, Zinks und Cadmiums ihr Quecksilber ganz oder zum weitaus grössten Theil schon bei der Siedetemperatur des Quecksilbers, oft auch noch unter derselben. Die Amalgame des Kaliums und Natriums halten das Quecksilber fester. Beim Erhitzen in Schwefeldampf und in einem Gasstrome geben sie das Quecksilber nur sehr langsam ab.

Aluminiumamalgam. Ein solches entsteht durch Erwärmen beider Metalle in einer Atmosphäre von Kohlensäure; ferner durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Alaun, indem man in einen Alaunkrystall eine Höhlung bohrt, das Natriumamalgam hineinbringt und schüttelt; letzteres nimmt dabei eine gewisse Menge Aluminium auf. Wenn man Aluminium mit Ammoniumamalgam schüttelt, so entwickelt sich Wasserstoff und Ammoniak, und das Aluminiumblech bedeckt sich mit Quecksilber. Ebenso wirkt Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser. Wenn die Aluminiumelektroden einer Batterie in ein mit Quecksilber und angesäuertem Wasser gefülltes Gefäss derart eingeführt werden, dass die positive Elektrode mit dem Wasser, die negative mit dem Quecksilber in Berührung ist, so fixirt sich auf letzterer Quecksilber [CAILLETET (50)]. Wenn ein Quecksilbersalz durch den elektrischen Strom zersetzt wird, so entwickelt sich am positiven Pol Sauerstoffgas, am negativen scheidet sich Quecksilber ab. Dies bleibt als solches vorhanden, wenn die Elektrode aus einem Metall besteht, welches, wie Aluminium, unter gewöhnlichen Umständen sich nicht mit Quecksilber vereinigt. Die Amalgamation der negativen Aluminium-Elektrode tritt aber sofort ein, wenn sich an derselben auch Wasserstoff entwickelt, wenn also die Elektrolyse des Wassers unter Anwendung einer mit Quecksilber bedeckten negativen Aluminium-Elektrode ausgeführt wird. Die Elektricität allein genügt nach CAILLETET nicht, um Amalgamation herbeizuführen; es ist vielmehr die Gegenwart von nascirendem Wasserstoff (der durch ein anderes Gas nicht ersetzt werden kann) erforderlich. Dem entspricht es auch, dass nach TISSIER Aluminiumblech, welches mit Alkalilauge befeuchtet ist, sich ohne weiteres mit Quecksilber vereinigen lässt.

Das Aluminiumamalgam zersetzt angesäuertes oder reines Wasser sehr lebhaft, indem sich unter Wasserstoffentwicklung ein Aluminiumsalz bezw. Thonerde bildet. An der Luft verliert das Amalgam rasch seinen Glanz, indem unter Wärmeentwicklung Thonerde entsteht.

Ammoniumamalgam. Wenn man Salmiaklösung durch den elektrischen Strom zersetzt, indem man Quecksilber als negative Elektrode verwendet, so entsteht eine weiche Masse, die sich leicht in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zersetzt. Derselbe Körper bildet sich, wenn man Natriumamalgam mit gesättigter Salmiaklösung in Berührung bringt. Indessen bleibt in diesem Falle in der schwammigen, leichten Masse stets mehr oder weniger Natriumamalgam.

Die Existenz des Ammoniumamalgams ist nicht ganz zweifellos. Vielleicht ist es nur ein Metallschaum, in welchem Ammoniak und Wasserstoffgas enthalten sind. Dafür spricht ausser seiner leichten Zersetzbarkeit der Umstand, dass er dem MARIOTTE'schen Gesetz folgt, d. h. dass sein Volumen dem zunehmenden Druck entsprechend abnimmt [SEELIG (51), ROUTLEDGE (52)]. Bei starkem Druck nimmt es eine spiegelnde Oberfläche wie Quecksilber an. Indessen könnte wohl das Amalgam in Gegenwart seiner gasförmigen Zersetzungsprodukte existiren, welche, ein viel grösseres Volumen als jenes besitzend, die Zusammendrückbarkeit der Gase zeigen, wobei das unzersetzte Amalgam nicht in Betracht kommt. Ferner vermag das angebliche Amalgam nach LANDOLT (53) salpetersaures Silber

oder Eisenchlorid nicht zu reduciren, während dies durch die Amalgame des Natriums und Kaliums geschieht. Andererseits ist zu bemerken, dass in dem Amalgam Ammoniak und Wasserstoff stets in dem Verhältniss von 2:1 enthalten sind, und dass Quecksilber für sich diese Gase nicht absorbirt.

Die Zersetzung des Ammoniumamalgams tritt schon bei einer Temperatur von 20° rasch ein (DAVY); aber nach GROVE (54) entwickelt es bei der durch ein Gemenge von fester Kohlensäure und Aether hervorgebrachten niedrigen Temperatur kein Gas; es ist dann starr und dunkelgrau wie Gusseisen.

Antimonamalgam bildet sich, wenn man beide Metalle erwärmt, oder wenn man 2 Thle. Antimon und 1 Thl. Quecksilber in Gegenwart einer kleinen Menge Salzsäure zusammenreibt. Das Amalgam ist weich und verändert sich rasch in Berührung mit Luft oder Wasser.

Bariumamalgam entsteht durch Elektrolyse einer mit Salzsäure angesäuerten und auf 100° erwärmten Lösung von Chlorbarium, indem man Quecksilber als negative Elektrode benutzt, ferner durch Zersetzung einer Chlorbariumlösung mit Natriumamalgam. Das silberweisse, krystallinische Amalgam zersetzt sich rasch in Berührung mit Wasser oder feuchter Luft, indem sich unter Wärmeentwicklung Barythydrat bildet. Ebenso wie Natriumamalgam bildet es mit Salmiaklösung Ammoniumamalgam.

Bleiamalgam wird durch direkte Einwirkung der Metalle schon in der Kälte, leichter beim Erwärmen erhalten, ferner durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Bleiacetatlösung. Die weisse, körnige Masse hat meistens die Zusammensetzung Hg_3Pb_2. JOULE (55) hat durch starkes Zusammenpressen der direct vereinigten Metalle das Amalgam Pb_2Hg, erhalten.

Cadmiumamalgam. Cadmium vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Quecksilber; ferner durch Einwirkung von Alkaliamalgam auf eine gesättigte Lösung von Cadmiumsulfat. Es bildet silberweisse, kleine Oktaëder, welche schwerer als Quecksilber sind und bei 75° schmelzen. Ihre Zusammensetzung ist Hg_2Cd (STROMEYER).

Calciumamalgam entsteht wie das Bariumamalgam. Es ist flüchtig, und es zersetzt sich rasch mit Wasser [KLAUER (56)].

Eisenamalgam. Eisen und Quecksilber vereinigen sich nicht direkt. Man erhält Eisenamalgame mit Hülfe der Alkaliamalgame oder auf elektrolytischem Wege. RAMANN (57) hat das Amalgam Hg_3Fe_2 durch Behandlung von Eisenpulver mit Natriumamalgam in Gegenwart einer kleinen Menge Wasser und Auspressen des überschüssigen Quecksilbers erhalten. Wenn Zinkamalgam mit einem Gemisch von Eisenchlorür und Eisen behandelt wird, so entsteht ein sehr hartes, nicht magnetisches, an der Luft unveränderliches Amalgam [AIKEN (58)].

Nach BÖTTGER (59) entsteht durch Behandlung von pyrophorischem Eisen (1 Thl.) mit Wasser (2 Thle.) und Quecksilberchlorid (2 Thle.) unter Zusatz von etwas metallischem Quecksilber ein stark magnetisches Amalgam.

JOULE (60) hat eine Anzahl von Eisenamalgamen durch Elektrolyse verschiedener Eisensalze unter Anwendung von Quecksilber als negativer Elektrode dargestellt.

Goldamalgam. Gold löst sich leicht in Quecksilber auf, besonders in der Wärme bei 350°. Es bildet sich ein weiss-gelber, in vierseitigen Prismen krystallisirender Körper. DE SOUZA (66) erwähnt Amalgam von der Zusammensetzung Au_9Hg und Au_8Hg. Beim Erhitzen desselben verflüchtigt sich das Quecksilber. Hierauf beruht die sogen. Feuervergoldung. Damit sich das

Amalgam auf dem zu vergoldenden Messing u. s. w. leicht ausbreite, wird dieses erst mit einer Lösung von Quecksilbernitrat bestrichen, angequickt; dann wird der Gegenstand mit dem Amalgam versehen und erhitzt.

Iridiumamalgam entsteht nach BÖTTGER (63) durch Einwirkung eines Alkaliamalgams auf Natrium-Iridiumchlorid. Das Amalgam verliert sein Quecksilber erst in sehr hoher Temperatur.

Kaliumamalgam. Kalium vereinigt sich mit Quecksilber unter heftiger Reaction. Die Legirungen, welche viel Quecksilber enthalten, sind flüssig. Nach DAVY enthalten diese auf 1 Thl. Kalium mindestens 70 Thle. Quecksilber, nach GAY-LUSSAC und THENARD 140 Thle.; BÖTTGER (63) dagegen giebt an, dass bei einem Gehalt von 200 Thln. Quecksilber auf 1 Thl. Kalium das Amalgam noch teigig ist. Ein krystallisirtes Amalgam von der Zusammensetzung, $Hg_{24}K_2$, entsteht nach CROOKEWITT (64) durch Zusammenschmelzen der Elemente bei Luftabschluss in berechneter Menge, oder wenn man 3 proc. Natriumamalgam mit einer Lösung von Kalihydrat oder Kaliumcarbonat (nicht mit Kaliumacetat oder Chlorkalium) zusammenbringt. Die Krystalle bilden Würfel oder Rhombendodekaëder, sie zerfliessen an feuchter Luft [KRAUT und POPP (65)].

CROOKEWITT hat durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen der Metalle auch das Amalgam $Hg_{20}K_2$ dargestellt. Durch Erhitzen eines kaliumreichen Amalgams auf 440° erhielt DE SOUZA (66) die krystallinische Verbindung HgK_2, welche sich an der Luft von selbst entzündet. Auch durch Einwirkung eines starken elektrischen Stromes auf ein feuchtes Stück Kalihydrat bei Anwendung von Quecksilber als negativem Pol entsteht ein Kaliumamalgam. S. ferner oben pag. 91.

Das Kaliumamalgam zersetzt sich mit Wasser und verdünnten Säuren unter Entwicklung von Wasserstoff; ferner mit vielen Salzlösungen unter Bildung von Kalihydrat und dem Amalgam des in dem Salz enthaltenen Metalls.

Kobaltamalgam. Wenn Natriumamalgam auf eine ammoniakalische Kobaltchlorürlösung einwirkt, so bildet sich zunächst Kobaltoxydul, sodann das Amalgam unter starker Wasserstoffentwicklung. Bei Anwendung von Zinkamalgam enthält die weiche Masse immer etwas Zink, was indess durch Behandlung desselben mit verdünnter Schwefelsäure beseitigt werden kann. Das Amalgam bedeckt sich an der Luft allmählich mit einer schwarzen Schicht von Kobaltoxyd.

Kupferamalgam entsteht durch direkte Vereinigung von Kupfer und Quecksilber, durch Einwirkung von Kupfer auf Mercuronitrat, ferner durch Einwirkung von Quecksilber auf ein Kupfersalz. Das aus den Metallen erhaltene Amalgam hat, nachdem es durch starken Druck von überschüssigem Quecksilber befreit worden ist, nach JOULE die Zusammensetzung $HgCu$; DE SOUZA (66) giebt die Amalgame $Cu_{16}Hg$ und $Cu_{14}Hg$ an.

Das teigartige Kupferamalgam erhärtet allmählich zu einer festen Masse, wahrscheinlich in Folge Auskrystallisiren eines quecksilberarmen Amalgams. Hierauf beruht die früher vielfach geübte Anwendung desselben als Zahnkitt. Nach v. GERNSHEIM (67) werden zur Herstellung eines solchen Kitts 20, 30 oder 36 Thle. Kupferpulver mit Schwefelsäure von 1·85 Vol.-Gew. angefeuchtet und mit 70 Thln. Quecksilber verrieben. Die Säure wird durch Waschen mit Wasser entfernt. Nach 12 Stunden ist das Amalgam so hart, dass es sich poliren lässt. Beim Erwärmen auf 300° und Zerdrücken in einem 100° warmen eisernen Mörser wird es wieder knetbar.

Lithiumamalgam wurde von MITSCHERLICH (68) bei der Elektrolyse einer concentrirten Lithionlösung unter Anwendung einer Quecksilber-Elektrode erhalten.

Magnesiumamalgam entsteht sowohl auf elektrolytischem Wege, als auch durch Einwirkung des Alkaliamalgams auf Magnesiumsalze. Direkt vereinigen sich Magnesium und Quecksilber, besonders beim Erwärmen, unter starker Wärmeentwicklung.

Das Magnesiumamalgam ist selbst bei hohem Quecksilbergehalt fest. Es verändert sich rasch an feuchter Luft, und nach WANKLYN und CHAPMAN (69) zersetzt es sich mit Wasser rascher als Natriumamalgam.

Manganamalgam bildet sich als graue, teigige Masse durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine concentrirte Manganchlorürlösung. Dasselbe zersetzt sich langsam mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung. Beim Schütteln des Amalgams mit Wasser in Gegenwart von Luft entsteht nach SCHÖNBEIN (70) Ozon.

Natriumamalgam. Durch Einwirkung von Natrium und Quecksilber auf einander entstehen verschiedene Legirungen. Dieselben sind flüssig, wenn auf 1 Thl. Natrium mindestens 100 Thle. Quecksilber kommen, teigig bei mindestens 80 Thln. und fest, wenn weniger Quecksilber darin enthalten ist. Man erhitzt Quecksilber auf etwa 150° und trägt nach und nach kleine Natriumstückchen ein. Nach jedesmaligem Einwerfen, wobei eine Feuererscheinung und prasselndes Geräusch eintritt, muss das Gefäss rasch mit einem Deckel bedeckt werden. Wenn man nach KRAUT und POPP 3 proc. Natriumamalgam mit Natronhydrat oder Natriumcarbonatlösung zusammenbringt, so entsteht das in langen Nadeln krystallisirende Amalgam $Hg_{12}Na_2$. Durch Erhitzen eines natriumreichen Amalgams auf 440° hat DE SOUZA die Verbindung Hg_2Na_6 dargestellt.

Das Natriumamalgam wird in der organischen Chemie vielfach als Reductionsmittel, zur Entwicklung von Wasserstoff in alkalischer Lösung angewendet. Siehe oben, pag. 93.

Nickelamalgam bildet sich wie das des Kobalts. Es oxydirt sich an der Luft und bedeckt sich mit einer grauen Schicht von Nickeloxyd.

Osmiumamalgam bildet sich, wenn man wässrige Ueberosmiumsäure mit Quecksilber zersetzt. Durch Auspressen des überschüssigen Quecksilbers wird die weiche Masse fest (TENNANT).

Palladiumamalgam ist von WOLLASTON durch Einwirkung von Quecksilber auf ein Palladiumsalz dargestellt worden. Wenn letzteres im Ueberschuss vorhanden ist, so entsteht nach BERZELIUS das Amalgam Pd_2Hg, als graues Pulver. Die Verbindung ist sehr beständig, sie giebt das Quecksilber völlig erst bei Weissglühhitze aus.

Platinamalgam. Bei gewöhnlicher Temperatur vereinigen sich Platin und Quecksilber nicht; beim Erwärmen haftet das Quecksilber am Platin, aber ohne ein eigenthümliches Amalgam zu bilden. Dagegen tritt Verbindung ein, wenn man Platinschwamm mit Quecksilber in einer erwärmten Reibschale zusammenreibt, oder wenn nach BÖTTGER Natriumamalgam auf Platinchloridlösung einwirkt. Die so erhaltenen Amalgame sind fest und verlieren in hoher Temperatur ihr Quecksilber. Mittelst einer Spiritusflamme erwärmt, bewahrt das Amalgam noch 7·6 $\%$ Quecksilber. Dies Amalgam kann ebenso wie Platinmohr die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff bewirken.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Quecksilber vereinigt sich mit Sauerstoff in zwei Verhältnissen, zu Oxydul, Hg_2O, und Oxyd, HgO. Hydroxyde des Quecksilbers sind nicht bekannt.

Quecksilberoxydul, Mercurooxyd, Hg_2O. Es wird aus den Lösungen der Mercurosalze durch Alkali gefällt. Ein Ueberschuss an Mercurosalz muss vermieden werden, weil sich sonst ein Mercuri-Kalium-Doppelsalz bildet unter Reduction eines kleinen Theils des gebildeten Quecksilberoxyduls. Um ein quecksilberfreies Oxydul zu erhalten, giesst man eine Mercuronitratlösung in Kalilauge. Der entstandene schwarze Niederschlag wird bei möglichstem Lichtabschluss mit kaltem Wasser ausgewaschen und im Dunkeln getrocknet.

Um das Oxydul aus Quecksilberchlorür (Kalomel) zu bereiten, verreibt man dieses mit Wasser und setzt auf einmal so viel Kalilauge zu, dass alkalische Reaction vorhanden ist. Durch Einwirkung von Aetzalkali auf Kalomel wurde das Quecksilberoxydul zuerst von MOSCATI dargestellt

Das durch Fällung von Mercuronitratlösung mit Kalilauge bereitete quecksilberhaltige graue Oxydul ist der *Mercurius solubilis* oder *cinereus Moscati* der Pharmakopöe. Der *Mercurius solubilis Moretti* wurde durch Verreiben von 10 Thln. Quecksilber mit dem Mercurimercurosulfat, aus 10 Thln. Quecksilber und 12 Thln. concentrirter Schwefelsäure und Behandeln des Gemisches mit Aetzkalilauge dargestellt. Beide starkwirkende Heilmittel sind heute obsolet.

Das Quecksilberoxydul ist ein braunschwarzes Pulver, dessen Volum-Gewicht nach KARSTEN 8·95, nach HERAPATH 10·69 beträgt. Unter dem Einfluss der Wärme und des Lichts wird es leicht in Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber zersetzt.

Nach GUIBOURT (71) ist das, auch im Dunkeln bereitete, Oxydul nie ganz frei von Quecksilber. Bei hoher Temperatur zerfällt das Oxydul in Quecksilber und Sauerstoff. Von Salzsäure muss es völlig in Chlorür umgewandelt werden, ohne dass im Filtrat gelöstes Quecksilberchlorid nachzuweisen ist. In Essigsäure löst es sich völlig auf, während metallisches Quecksilber ungelöst bleibt. Blausäure verwandelt es in Quecksilber und Quecksilbercyanid. Phosphorige Säure reducirt es zu Metall, indem jene in Phosphorsäure übergeht. Auch Phosphorwasserstoff zersetzt dasselbe. Ein Gemisch von Phosphor und Quecksilberoxydul detonirt unter dem Schlag eines Hammers. Salmiak zersetzt sich mit Quecksilberoxydul zu Quecksilber und einem Doppelchlorid. Durch Einwirkung von Ammoniumcarbonat entstehen Quecksilber und Quecksilberoxyd. Mit Jodkalium bilden sich Quecksilber und ein Doppeljodid.

Die Bildungswärme des Quecksilberoxyduls aus Quecksilber (gasförmig) und Sauerstoff beträgt + 73 Cal., aus flüssigem Quecksilber und Sauerstoff + 42·2 Cal.

Queksilberoxyd, Mercurioxyd, HgO. Dasselbe war schon im 8. Jahrhundert bekannt. GEBER stellte es durch andauerndes Erhitzen von Quecksilber dar. Durch Fällung aus Mercurinitratlösung erhielt es zuerst RAYMUNDUS LULLIUS im 13. Jahrhundert. Das Oxyd tritt in zwei verschiedenen Zuständen auf.

1. Gelbes Oxyd. Wenn man die Lösung eines Mercurisalzes, z. B. von Sublimat (Mercurichlorid), in überschüssige Alkalilauge giesst, so wird gelbes Oxyd gefällt. Es entsteht ferner, wenn Sublimat oder gewisse Quecksilberoxychloride mit einem grossen Ueberschuss von Natrium- oder Kaliumcarbonat behandelt werden.

Der Niederschlag lässt sich durch Auswaschen nur sehr schwierig von den letzten Spuren des Quecksilbersalzes, aus dem er enstanden ist, befreien. Am besten benutzt man Quecksilberchlorid.

Das gelbe Quecksilberoxyd ist fast immer amorph. DEBRAY (72) hat dasselbe indessen in krystallisirtem Zustande erhalten durch Zusatz von Kalilauge zu einer Lösung von 1 Thl. Quecksilberchlorid und 2 Thln. Chlornatrium, wobei erst nach einiger Zeit kleine, gelbe Krystallblättchen ausfallen. Wenn man bei 100° operirt, so sind die Blättchen roth und zeigen die Eigenschaften des rothen Oxyds.

2. Rothes Oxyd. Dasselbe entsteht auf trockenem Wege durch Glühen des Quecksilbernitrats oder durch direkte Oxydation des Metalls bei etwa 300°. Das auf letzterem Wege hergestellte Oxyd ist der *Mercurius praecipitatus per se* der alten Pharmakopöen, derjenige Körper, aus welchem zuerst Sauerstoff dargestellt worden ist, und auf welchen sich denkwürdige Untersuchungen LAVOISIERS beziehen.

Auf nassem Wege entsteht das rothe Oxyd bei der Zersetzung des Mercuriacetats durch fortgesetztes Waschen mit kaltem oder warmem Wasser, durch gleiche Behandlung des dreibasischen Mercurinitrats, ferner durch Behandlung des braunen Quecksilberoxychlorids, $HgCl_2 \cdot 4HgO$, oder des schwarzen Oxychlorids, $HgCl_2 \cdot 2HgO$, mit kaustischem oder kohlensaurem Alkali. Gewöhnlich stellt man das rothe Oxyd durch Erhitzen von Mercuro- oder Mercurinitrat dar oder durch ein Gemisch beider Salze, welches man durch Auflösen von 10 Thln. Quecksilber in 30 Thln. Salpetersäure (von 30% HNO_3) und Eindampfen der Lösung erhält. Hierbei kann auch etwas Quecksilber zugegen sein, welches von den entwickelten salpetrigen Dämpfen zugleich oxydirt wird.

Die beiden Quecksilberoxyde unterscheiden sich nach MILLON (38) vornehmlich durch folgende Eigenschaften: Wässrige Oxalsäure verwandelt frisch gefälltes, gelbes Oxyd schon in der Kälte sofort in weisses Oxalat. Auf getrocknetes Oxyd ist die Einwirkung weniger stark. Rothes Oxyd wird auch in der Siedehitze von Oxalsäurelösung nicht angegriffen.

Eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid verwandelt das gelbe Oxyd in schwarzes Oxychlorid beim Erhitzen, während rothes Oxyd sein Aussehen nicht verändert, sondern erst nach anhaltendem Kochen in das schwarze Oxychlorid übergeht.

Durch Kochen des gelben Oxyds mit Kaliumbichromatlösung entsteht eine dem *Turpethum minerale* (s. u.) analoge Verbindung $3HgO \cdot CrO_3$ (oder $HgCrO_4 \cdot 2HgO$), welche ziegelroth ist. Rothes Oxyd giebt bei gleicher Behandlung die dunkelviolette Verbindung $4HgO \cdot CrO_3$ (oder $HgCrO_4 \cdot 3HgO$). Vergl. Mercurichromat (s. u.).

Chlorgas wirkt auf gelbes Oxyd heftig ein, indem Sauerstoff auftritt. Wenn das gelbe Oxyd auf 300 bis 400° erhitzt worden ist, so ist die Einwirkung mässiger, und es entsteht neben Quecksilberchlorid Unterchlorigsäureanhydrid, Cl_2O [PELOUZE (73)]. Auf rothes Oxyd wirkt Chlorgas kaum ein. Diese Verschiedenheit beruht auf der mehr oder weniger feinen Vertheilung der Oxyde.

Nach DESCLOIGNAUX (74) gehören die Krystalle des rothen Oxyds dem monoklinen, nach NORDENSKJÖLD (75) dem rhombischen System an. Das Volum-Gewicht derselben ist ungefähr 11 (BOULLAY), nach KARSTEN 11·19, nach PLAYFAIR und JOULE (79) 11·136, nach HERAPATH (78) 11·074, nach SCHRÖDER 11 bis 11·29 (77).

Durch die Einwirkung der Wärme wird das Quecksilberoxyd dissociirt in Quecksilber und Sauerstoff. Schon bei der Temperatur, in welcher das Oxyd aus dem Metall entsteht, ist die Dissociationsspannung merkbar. Dies erklärt es, weshalb LAVOISIER bei seinen berühmten Untersuchungen über die Zusammensetzung der Luft weniger Sauerstoff fand, als dieselbe thatsächlich enthält. Bei der Versuchstemperatur musste im Luftraum der Retorte diejenige Menge Sauerstoff bleiben, welche der Dissociationsspannung des Quecksilberoxyds bei jener Temperatur entsprach. Nach MEYER ist die Dissociationsspannung des Quecksilberoxyds

bei 240° . . . 2 Millim. bei 400° . . . 16 Millim.
„ 350° . . . 8 „ „ 500° . . . 343 „

Durch das Licht wird das Quecksilberoxyd langsam zersetzt, das gelbe bei weitem rascher als das rothe, indem es durch die Bildung metallischen Quecksilbers geschwärzt wird.

Das Quecksilberoxyd ist ein energisches Oxydationsmittel. Ein Gemisch desselben mit Schwefel oder Phosphor detonirt beim Erwärmen. Fein vertheilte Metalle im Gemisch mit Quecksilberoxyd werden beim Erhitzen oxydirt. Aus Natrium und Quecksilberoxyd entsteht neben Natriumamalgam die Verbindung $HgO \cdot Na_2O$, welche durch Wasser in Natronhydrat und Quecksilberjodid zerlegt wird [BEKETOFF (80)]. Das Quecksilberoxyd ist in geringem Maasse in Wasser löslich; nach WALLACE ist die Löslichkeit 1:200000, nach BINEAU (81) 1:20000 bis 1:30000. Es ist ein ätzendes Gift.

Mit Säuren bildet das Oxyd im Allgemeinen die entsprechenden Salze; es entstehen leicht basische Salze. Schweflige Säure reducirt das Oxyd in der Wärme zu Metall. Bei gewöhnlicher Temperatur und einem Ueberschuss an Oxyd bildet sich weisses Mercurosulfat. Wenn die schweflige Säure im Ueberschuss ist, so wird der Niederschlag grau und geht allmählich in metallisches Quecksilber über.

Eisenhydroxydul und dessen Salze reduciren das Quecksilberoxyd zu Oxydul.

Wenn Quecksilberoxyd in kleinen Mengen in schmelzendes Kalihydrat gebracht wird, so löst es sich ohne Gasentwicklung auf. Bei Anwendung beträchtlicher Mengen Quecksilberoxyd steigt die Temperatur und es entwickelt sich Sauerstoff, wobei die Masse dickflüssig und gelb wird. Um ein gleichmässiges Produkt zu erhalten, erwärmt man Kalihydrat in einer Silberschale und wirft Quecksilberoxyd hinein, ehe jenes völlig geschmolzen ist. Es erfolgt dann Lösung unterhalb der Temperatur von 400°. Wenn man nach dem völligen Schmelzen des Kalihydrats mit dem Erwärmen und Zusatz von Quecksilberoxyd aufhört und langsam erkalten lässt, so erhält man eine braun-violette Masse, die nach der Behandlung mit Wasser, um überschüssiges Kali zu entfernen, ein Gemisch eines schwereren, violetten Pulvers mit einem leichtern grünlich-grauen Pulver darstellt. Beide lassen sich durch Decantation von einander trennen. Das violette Pulver bildet rhombische Oktaëder von der Zusammensetzung $K_2O \cdot 2HgO$. Die grünliche Verbindung ist amorph und wesentlich Quecksilberoxyd mit einem wechselnden, aber immer geringen Gehalt an Kali.

Das Quecksilberoxydkali hat das Vol.-Gew. 10·31, es zerfällt bei starkem Erhitzen in seine Bestandtheile und wird auch beim Auswaschen mit Wasser, weniger leicht durch Weingeist, allmählich zersetzt [ST. MEUNIER (82)].

Natronhydrat verhält sich gegen Quecksilberoxyd ähnlich wie Kalihydrat.

In heissem Kalkwasser löst sich das Quecksilberoxyd; aus der Lösung

scheiden sich beim Verdampfen durchsichtige, gelbe Krystalle von Quecksilberoxydkalk aus.

Aus manchen Salzen, z. B. Salmiak, Jodkalium, den Chloriden der Alkalien scheidet Quecksilberoxyd einen Theil des Breies ab, so dass alkalische Reaction eintritt, und es entstehen Doppelsalze. Ebenso werden die Chloride des Magnesiums, Zinks, Nickels, Kobalts, Eisens und Kupfers zersetzt.

Durch Zinnchlorür wird das Quecksilberoxyd reducirt, indem Zinnchlorid und ein basisches Zinnchlorür entstehen. Mit den Halogenverbindungen des Quecksilbers bildet das Oxyd Quecksilberoxyhaloïde.

Mit einigen organischen Verbindungen, wie Harnstoff und Allantoïn, bildet das Quecksilberoxyd charakteristische Verbindungen.

Das Quecksilberoxyd findet Anwendung zur Darstellung anderer Quecksilberverbindungen, sowie als Oxydationsmittel, ferner zu arzneilichen Zwecken. Hierbei ist zu bemerken, dass das gelbe Oxyd in Folge seiner feineren Vertheilung und grösseren Reactionsfähigkeit bei weitem heftiger auf den Organismus wirkt, als das rothe. Gewöhnlich wird das rothe Oxyd gebraucht. Es ist ein starkes Gift.

Als *Aqua phagedaenica lutea* (φαγέδαινα das Geschwür), Altschadenwasser, findet ein Gemisch von frisch gefälltem, gelbem Quecksilberoxyd und chlorcalciumhaltigem Kalkwasser arzneiliche Anwendung. Man bereitet dasselbe durch Verreiben von fein gepulvertem Quecksilberchlorid mit überschüssigem Kalkwasser. Hierbei entsteht zunächst eine bräunliche Trübung durch Quecksilberoxychlorid, welche bald wieder verschwindet in Folge der Bildung eines löslichen Doppelsalzes von Quecksilberoxychlorid und Quecksilberchlorid. Dann entsteht braunrothes, sich nicht mehr auflösendes Oxychlorid, welches endlich in gelbes Oxyd verwandelt wird.

Quecksilberoxyd-Calciumchlorid, $CaCl_2 \cdot 2HgO + 4H_2O$.

Rothes Quecksilberoxyd löst sich in einer siedenden gesättigten Chlorcalciumlösung (frisch gefälltes wird dagegen in Quecksilber und Quecksilberchlorid umgewandelt). Beim Verdünnen der heissen Lösung mit Wasser bis ein rother Niederschlag zu entstehen beginnt, krystallisiren glänzende, farblose Täfelchen von obiger Zusammensetzung, welche bei 100° 2 Mol., bei 175 bis 180° den Rest Wasser verlieren [KLINGER (151)]. Durch Wasser wird das Oxychlorid zersetzt, in warmer Salzsäure löst es sich schwierig.

Quecksilberoxyd-Baryumchlorid, $BaCl_2 \cdot HgO + 6H_2O$, wird in ähnlicher Weise aus einer Lösung von Quecksilberoxyd in Chlorbarium erhalten und bildet farblose, kleine Nadeln. Analog entsteht

Quecksilberoxyd-Strontiumchlorid. Die Auflösung von Quecksilberoxyd in Magnesiumchlorid giebt dagegen das Oxychlorid, $2HgCl_2 \cdot 3HgO$, [ANDRÉ (152)].

Verbindungen mit Schwefel, Selen und Tellur.

Quecksilbersulfür, Mercurosulfid, Hg_2S, ist nach BRRZELIUS (83) und BRANDE (84) der schwarze Niederschlag, welcher durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Quecksilberoxydulsalzlösungen entsteht. Auch das unlösliche Quecksilberchlorür geht durch Digestion mit Schwefelkaliumlösung in Sulfür über. Aus organischsauren Quecksilbersalzen, aus dem Acetat z. B., wird das Sulfür durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Es ist ein schwarzes Pulver, welches bei gelindem Erwärmen in Quecksilber und Quecksilbersulfid zerfällt. Beim Erhitzen in einer Retorte destillirt zuerst

Quecksilber ab, dann sublimirt Zinnober. GUIBOURT und ebenso BARFOED (85) bezweifeln die Existenz dieses Körpers und halten denselben für ein Gemisch von Quecksilbersulfid und metallischem Quecksilber. Selbst der noch feuchte Niederschlag lässt bei einem gewissen Druck metallisches Quecksilber abfliessen. Mit Salpetersäure behandelt, giebt er Mercurinitrat und eine Verbindung von Mercurisulfid und -nitrat; Mercurisulfid ist unlöslich in verdünnter Salzsäure.

Quecksilbersulfid, Mercurisulfid, HgS. Dies Sulfid existirt in zwei Zuständen, amorph und von schwarzer Farbe, sodann krystallisirt und von rother Farbe.

a) Das schwarze Sulfid wird aus den Auflösungen der Mercurisalze durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien gefällt. Auch metallisches Quecksilber verwandelt sich in das Sulfid, wenn es mit Polysulfidlösungen geschüttelt wird. Ferner entsteht es auf trockenem Wege schon durch einfaches Zusammenreiben der Bestandtheile in den erforderlichen Verhältnissen. Nimmt man mehr Schwefel, als die molekulare Menge, so erhält man ein inniges Gemenge von Mercurisulfid und Schwefel. Ein solches aus gleichen Gewichtstheilen Quecksilber und Schwefel durch Zusammenreiben erhaltenes Gemenge ist ein unter dem Namen Quecksilbermohr oder *Aethiops mineralis* altbekanntes Heilmittel.

Es wurde zuerst von TURQUET DE MAYERNE im Anfang des 17. Jahrhunderts bereitet. Dasselbe muss ein zartes, schwarzes oder grauschwarzes Pulver vom Vol.-Gew. 7·5 bis 7·7 darstellen, das sich vor dem Löthrohr vollständig verflüchtigt, ohne einen eisenoxydhaltigen Rückstand zu hinterlassen und ohne einen weissen Beschlag zu geben (wie der *Aethiops antimonialis*, ein Gemisch von schwarzem Quecksilbersulfid und schwarzem Antimonsulfid). Das schwarze Mercurisulfid kommt in Californien als Mineral vor [MOORE (86)].

b) Rothes Quecksilbersulfid ist der auch in der Natur vorkommende Zinnober. Im Alter war der Zinnober wohlbekannt, sowohl der natürliche, als auch der künstliche. In Bezug auf die Bezeichnung herrscht einige Verwirrung. Anfänglich wurde er im Griechischen mit dem indischen Wort κιννάβαρι benannt. Später bezeichnete man mit diesem Worte, und ebenso im Lateinischen mit *cinnabari*, einen andern rothen Farbstoff, das sogen. Drachenblut, nannte den Zinnober dagegen ἄμμιον (DIOSKORIDES), auch μίλτος, im Lateinischen (PLINIUS) *minium*. THEOPHRAST, welcher den Zinnober noch κιννάβαρι nennt, unterscheidet natürlichen und künstlichen. Jener wurde nach seiner Angabe besonders in Spanien, sodann auch in Kolchis gewonnen; dieser wurde durch einen Schlämmprocess aus einem in der Nähe von Ephesus gefundenen Sande hergestellt. Auch VITRUV (87) beschreibt dies Schlämmen der zinnoberhaltigen spanischen Erze, wie es in Rom ausgeübt wurde. PLINIUS (88) nennt das dazu benutzte Erz *minium secundarium**). Dieses Minium und ebenso das ἄμμιον des DIOSKORIDES wurde in Oefen gebrannt. Es ist zweifelhaft, ob hierunter eine Sublimation zu verstehen ist, oder ob ein ganz anderer Stoff als Quecksilber, vielleicht Eisenoxyd, anzunehmen ist.

*) THEOPHRAST und nach ihm PLINIUS berichten, dass man in Colchis den Zinnober von den Felswänden mit Pfeilen herunterschiessen müsse. H. BLÜMNER erklärt in seinem Buche über »Gewerbe und Künste bei Griechen und Römern«, Bd. VI, 2, pag. 489, diese Erzählung für »ganz fabelhaft«. Es ist indess nicht unwahrscheinlich, dass unter »Pfeilen« hier eiserne, scharf zugespitzte Keile zu verstehen sind. In Spanien nennt man noch heute *sageta* oder *saeta* (offenbar vom lateinischen *sagitta* abstammend) das Keilgezähe, die keilförmigen Instrumente, mit denen man das Erz in den Bergwerken der Sierra von Almadén absprengt.

In Griechenland und in Rom wurde der Zinnober zu Wandmalereien, sowie zum Bemalen von thönernen und hölzernen Statuen benutzt; auch Triumphatoren bestrichen sich den Körper damit. Ferner färbte man Steininschriften damit und verwendete ihn zur Herstellung von Schminke, Wachsschreibstiften u. dergl. PLINIUS erwähnt auch den Farbenumschlag nach Schwarz, den der Zinnober im Sonnenlicht erleidet (noch jetzt ist dies bei pompejanischen Wandmalereien wahrzunehmen), und dass man die rothe Farbe durch einen Wachsüberzug zu erhalten suchte, wobei die damit beschäftigten Arbeiter das Gesicht mit weiten Blasen verbänden, um sich vor dem Einathmen des giftigen Staubes zu schützen.

Die künstliche Darstellung des Zinnobers durch Mischen von Quecksilber und Schwefel und Sublimation wurde zuerst von GEBER beschrieben, der das Produkt als *Usifur* bezeichnet. Auch ALBERTUS MAGNUS bewies, dass man durch Sublimation von Quecksilber und Schwefel Zinnober erhalte, welcher dem natürlichen gleich sei. Ein Verfahren, Zinnober auf nassem Wege herzustellen, lehrte G. SCHULZ im Jahre 1687. Er erhielt ihn durch Zusammenschütteln von Quecksilber mit BOYLE's flüchtiger Schwefeltinktur (d. h. mit gelbem Schwefelammonium). BAUMÉ zeigte 1773, dass der durch diese Lösung in Quecksilbersalzlösungen erzeugte schwarze Niederschlag bei längerer Berührung damit in Zinnober übergehe.

Für die Verschiedenheit der beiden Quecksilbersulfide wurden im Laufe der Zeit verschiedene Erklärungen gegeben. STAHL glaubte, das schwarze Sulfid enthalte mehr Schwefel als das rothe, BERTHOLLET sah den Zinnober als Quecksilbersulfid, die schwarze Modification als Quecksilbersulfhydrat (Schwefelwasserstoffquecksilber) an. Erst später, wie es scheint zuerst von J. N. FUCHS (89) 1833, wurde der Grund des Unterschiedes darin erkannt, dass das schwarze Sulfid amorph, das rothe krystallisirt ist.

Jahrhunderte hindurch wurde die Herstellung des Zinnobers in Holland nach einem geheim gehaltenen Verfahren betrieben. Erst in Folge der Invasion der französischen Revolutionsheere in ihr Land wurde den Holländern ihr Monopol genommen. Nach dem sogen. Amsterdamer Verfahren wird in geschmolzenen Schwefel (5 Thle.) nach und nach Quecksilber (17 Thle.) eingetragen, wobei die Masse gelinde bewegt wird. Die Reaction darf nicht zu schnell vor sich gehen, weil sonst wegen der beträchtlichen Reactionswärme Verluste eintreten würden. Die Masse wird dann auf Eisenbleche ausgegossen, darauf zerkleinert und in irdene Töpfe gebracht, welche wiederum in grosse Thoncylinder gesetzt werden. Der untere Theil derselben, welcher auf Rothgluth erhitzt wird, ist durch einen Deckel abgeschlossen, an welchem sich der grössere Theil des sublimirenden Zinnobers sammelt. Man wechselt den Deckel wiederholt aus, wobei man jedesmal den an den Seitenwänden befindlichen Zinnober hinunterfallen lässt. Das Sublimat wird unter Wasser so fein wie möglich zermahlen.

Verfahren von Idria (90). In rotirenden Fässern werden 21 Gew.-Thle. Quecksilber mit 4 Gew.-Thln. Schwefel innig gemischt. Die Fässer, welche 25 Kgrm. Beschickung enthalten, machen in der Minute 30 Umdrehungen nach rechts und ebensoviel nach links. Das Gemisch, der rothe Mohr, welches bereits einen gewissen Antheil Quecksilbersulfid enthält, wird nach und nach in erhitzte Eisenblechcylinder oder kleine gusseiserne, birnförmige Retorten mit 52 Kgrm. Füllung eingetragen. Dieselben werden mit eisernen Helmen bedeckt, an welche sich thönerne Vorlagen anschliessen. Alsbald entzündet sich der Schwefel und es bricht eine Flamme mit starker Detonation zum Helm heraus, worauf dicker Rauch und stärkere Flammen folgen. Dies ist die Abdampfperiode. Darauf

werden die Blechhelme gegen thönerne vertauscht und letztere sorgfältig aelutirt. Dann wird stärker gefeuert. Wiederum entzündet sich Schwefel, der Ueberschuss desselben destillirt ab und verbrennt an der Luft. Jetzt werden die thönernen Vorlagen fest an die Helme gekittet, wobei man in dem Lutum eine kleine Oeffnung für entweichenden Schwefel lässt. Diese Arbeit heisst das Stücken. Bei verstärktem Feuer beginnt dann die Sublimation. Der Stückzinnober setzt sich in den Vorlagen und Vorstössen, zum grössten Theil aber in den Helmen ab. Wenn die blauen Schwefelflämmchen verschwinden, so ist die Sublimation beendet; Vorlagen und Helme werden abgenommen, zerschlagen und die Scherben von dem Zinnober befreit. Der Stückzinnober wird von dem sogen. Putzwerk möglichst getrennt und letzteres bei der folgenden Sublimation wieder verwendet. Die ganze Operation dauert 7 Stunden. Der Stückzinnober wird auf Mahlmühlen unter Wasser fein vermahlen. Das Produkt heisst Vermillon, von dem drei verschieden feine Sorten dargestellt werden. Je feiner das Pulver ist, um so heller roth ist die Farbe. Der gemahlene Zinnober wird noch »raffinirt«, d. h. mit einer Potaschenlauge von 10 bis 13° B. in eisernen Kesseln erhitzt. Der ausgeschöpfte Zinnober wird dann nach einander mit heissem und kaltem Wasser ausgewaschen, bei 60° getrocknet, zwischen Walzen zerdrückt und verpackt.

Chinesisches Verfahren (91). In China werden in erwärmten, eisernen Pfannen von etwa 26 Centim. Tiefe 8 Kgrm. Schwefel mit 17 Kgrm. Quecksilber zusammengerührt, bis der Schwefel vollständig geschmolzen ist, worauf noch 34 Kgrm. Quecksilber zugerührt werden, bis alles Quecksilber »gelötet«, d. h. an Schwefel gebunden ist. Man nimmt dann vom Feuer, giesst etwas Wasser auf und rührt rasch um. Die blutrothe Masse kommt dann in eiserne, halbkugelige Pfannen von etwa 77 Centim. Durchmesser und 26 Centim. Tiefe. Der Inhalt der Pfannen wird dann mit flachen Stücken Porcellan bedeckt in der Weise, dass diese die Form einer Kuppel bilden. Ueber diese wird dann die zuerst gebrauchte eiserne Pfanne von 67 Centim. Durchmesser gestülpt und der Zwischenraum zwischen den Rändern beider Pfannen gut ausgekittet. In das Lutum werden vier Löcher zum Abzug der Sublimirgase gestossen. Der Ofen, welcher eine grössere Anzahl beschickter Pfannen enthält, wird 18 Stunden lang befeuert, worauf man von der oberen Pfanne und den Porcellanstücken den sublimirten Zinnober abschabt und sodann unter Wasser fein pulverisirt. Der gemahlene Zinnober wird noch mit Wasser behandelt, in welchem Leim und Alaun aufgelöst sind. Durch den Leim wird die Flüssigkeit verdickt, so dass die Zinnobertheilchen sich nicht rasch absetzen können; der Alaun soll angeblich die Farbe des Zinnobers beeinflussen. Nach dem Absetzen werden die oberen feineren Schichten für sich abgehoben, die unteren gröberen noch einmal vermahlen. Dies wird wiederholt, bis der Zinnober die gewünschte feurige Farbe zeigt.

Verfahren auf nassem Wege. Das auf nassem Wege hergestellte rothe Quecksilbersulfid, welches im Französischen speciell als *Vermillon* bezeichnet wird, erhält man meistens durch Behandlung des schwarzen Sulfids mit Alkalisulfiden.

Nach dem Verfahren von KIRCHHOFF 1797 (92) bereitet man zunächst schwarzen Quecksilbermohr (*Aethiops per se*) durch Zusammenreiben von 100 Thln. Quecksilber mit 23 Thln. Schwefel. Die Masse wird nach einiger Zeit mit Kalilauge befeuchtet und wiederum zerrieben, darauf gelinde erwärmt, wobei sie braun, dann roth wird. Man verdampft dann vorsichtig und erhitzt nicht länger, als bis die Farbe recht feurig geworden ist, da sie sonst wieder braun werden und die Operation misslungen sein würde. Die teigig gewordene Masse, welche etwas Quecksilbersulfid gelöst enthaltende Kalilauge zurückhält, wird, um dessen Fällung durch Wasser als schwarzes Sulfid zu vermeiden, erst mit Alkalilauge, dann mit Wasser ausgewaschen.

BUCHHOLZ (93) hat das Verfahren dahin abgeändert, dass er ein Gemisch von 4 Thln. Quecksilber, 1 Thl. Schwefel, 3 Thln. Kalihydrat und 6 Thln. Wasser 4 Stunden lang in der Wärme verreibt und dann das Gemisch noch 12 Stunden lang digeriren lässt.

Nach DÖBEREINER erwärmt man Quecksilber gelinde mit einer Lösung von Kaliumpentasulfid. Nachdem sich ein rothbraunes Pulver gebildet hat, wird die Flüssigkeit, wesentlich eine

Lösung von Kaliumsulfid, abgegossen. Durch Digestion mit Schwefel regenerirt man das Pentasulfid. Das, überschüssigen Schwefel enthaltende, Quecksilbersulfid wird durch Digestion mit Kalilauge bei 40° in Vermillon übergeführt (94).

Nach MARTIUS entsteht in der Kälte ein schön rothes Produkt, wenn man das Gemisch in verschlossenen Gefässen einer lang andauernden Erschütterung aussetzt (95).

GAUTHIER-BOUCHARD (96) wendet statt des Kaliumpentasulfids Ammoniumpolysulfid an. FLECK (97) empfiehlt die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf ein Gemisch von Kalomel mit Zinksulfat bei 50°. Die Gegenwart des Zinksalzes, und ebenso die eines Kupfersalzes, beschleunigt die Reaction, während sie bei Gegenwart von Strontium-, Calcium- oder Magnesiumsalzen nicht eintritt. Wenn die Temperatur über 50° hinausgeht, so scheidet sich auch schwarzes Quecksilbersulfid ab. Auch durch Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Kalium-Quecksilberchlorid entsteht Zinnober. Hierbei ist es wichtig, dass die Flüssigkeit in Folge der Anwendung eines Ueberschusses an Thiosulfat, wobei Quecksilbersulfid, Chlornatrium und Natriumtrithionat entstehen, neutral bleibe. Wird sie sauer, so hat man schwarzes Quecksilbersulfid, Chlornatrium und Schwefelsäure.

$$1.\quad HgCl_2 \cdot 2KCl + 2SO_2\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown SNa\end{matrix} = HgS + S\begin{matrix}\diagup SO_2 \cdot ONa \\ \diagdown SO_2 \cdot ONa\end{matrix} + 2NaCl + 2KCl$$

$$2.\quad HgCl_2 \cdot 2KCl + Na_2S_2O_3 + H_2O = HgS + H_2SO_4 + 2NaCl + 2KCl.$$

Ein ähnliches Verfahren ist von RAAB (98) angegeben worden.

HAUSAMANN (99) hat Mercuriammonchlorid (sogen. weisser Präcipitat) in überschüssigem Natriumthiosulfat gelöst; beim Eindampfen der Lösung scheidet sich Zinnober aus. Die Temperatur ist dabei von Einfluss; das schönste Präparat entsteht bei 70 bis 80°.

Nach LIEBIG (102) entsteht schöner Zinnober durch Digestion von frisch gefälltem weissen Präcipitat mit gelbem Ammoniumpolysulfid.

Nach BRUNNER (100) reibt man 100 Thle. Quecksilber mit 38 Thln. Schwefel zusammen, dann vermischt man die Masse mit einer Lösung von 25 Thln. Kalihydrat in 150 Thln. Wasser, wobei man gelinde erwärmt, aber nicht über 45°.

FIRMENICH (101) giebt an, 5 Thle. Quecksilber mit 2 Thln. Schwefel und Kaliumpentasulfidlösung einige Tage lang auf 50° zu erwärmen.

Das Volumgewicht des Zinnobers ist nach BOULLAY (109) 8·124, nach KARSTEN (106) 8·0602, nach PENFIELD (107) 7·81. Beim Erhitzen wird er braun und über 250° schwarz. Er verflüchtigt sich ohne zu schmelzen. Die Dampfdichte ist von MITSCHERLICH bei 669° zu 5·9, von V. MEYER und C. MEYER (104) bei 1560° zu 5·39 bestimmt worden. Die Formel HgS (Mol. Gew. 232) verlangt die Dampfdichte 8·01, eine Mischung von Quecksilber- und Schwefeldampf $(Hg + Hg + S_2)$ 5·34.

Der Zinnober wird unter der Einwirkung des Lichtes schwarz, was schon VITRUV (1. Jahrh. vor Chr. Geb.) beobachtet hat. Sehr langsam geschieht dies in Gegenwart von Wasser, schneller, wenn Kalihydrat oder Ammoniak zugegen ist; ähnlich wirkt Salpetersäure. Nach HEUMANN (108) entsteht dabei die allotropische Modification des Quecksilbersulfids.

Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Quecksilbersulfid, indem schweflige Säure und Quecksilber entstehen. Chlor wirkt lebhaft darauf ein und verwandelt es in Quecksilberchlorid und Schwefelchlorür. Beim Erhitzen mit fein vertheilter Kohle, Russ, bildet sich Schwefelkohlenstoff. Wasserstoff im Entstehungszustand reducirt das Quecksilbersulfid zu Quecksilber und Schwefelwasserstoff. Auch beim Zusammenreiben oder gelindem Erwärmen mit Kupfer, noch leichter mit Zinkstaub, wird der Zinnober zu Metall reducirt. Die Zersetzung mit Kupfer vollzieht sich auch in Gegenwart von Wasser bei 100°. Dabei entstehen Quecksilber und ein schwarzes Gemenge von Schwefelkupfer und einer Substanz, welche durch Einwirkung von Salpetersäure weiss wird, indem eine Doppelverbindung von Quecksilbersulfid und Quecksilbernitrat, $2HgS \cdot Hg(NO_3)_2$, entsteht.

Mit Natronlauge bildet sich daraus ein schwarzer Niederschlag von Quecksilberoxyd und -sulfid, $HgO + 2HgS$ [HEUMANN (108)].

Schwefelsäure zersetzt das Quecksilbersulfid unter Bildung von Quecksilbersulfat und schwefliger Säure. Verdünnte Salzsäure wirkt nicht ein, concentrirte bewirkt Zersetzung in Mercuro- und Mercurichlorid, Schwefelwasserstoff und Schwefel. Jodwasserstoff bildet leicht Quecksilberjodid. Salpetersäure greift sehr langsam an, Königswasser bewirkt leicht eine Zersetzung, wobei der Schwefel nur zum Theil in Schwefelsäure übergeht.

Alkalilösungen sind ohne Einwirkung auf Quecksilbersulfid. Wenn man dieses aber mit einem Alkali glüht, so bildet sich ein Alkalisulfid und -sulfat, und Quecksilber wird frei. Aehnlich wirken die Alkalicarbonate. Alkalisulfide bilden mit dem Quecksilbersulfid Doppelverbindungen.

Bleioxyd zersetzt das Quecksilbersulfid zum Theil. Nur bei grossem Ueberschuss (16 Mol. Bleiglätte auf 1 Mol. Zinnober) erfolgt völlige Zersetzung zu Quecksilber, Blei und schwefliger Säure [BERTHIER (109)]. Beim Erhitzen von Zinnober mit Zinnchlorürlösung wird Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff entwickelt, indem eine braune Masse, aus Quecksilber, Zinnchlorür, Zinnoxyd und Zinnober bestehend, zurückbleibt [VOGEL (110)]. Eine salzsaure Lösung von Eisenchlorid verwandelt das Quecksilbersulfid in Chlorid. Salzsäurehaltige Kupferchloridlösung bewirkt die Bildung eines orangegelben Pulvers von Quecksilbersulfid-Kupferchlorür nach der Gleichung $3HgS + 2CuCl_2 = 2HgS \cdot Cu_2Cl_2 + HgCl_2 + S$. Ammoniakalische Silbernitratlösung schwärzt Zinnober sofort, indem Silbersulfid und eine Verbindung von basischem Mercurinitrat und Quecksilberoxydamid (Mercuriammoniumnitrat?) entstehen. BOLLEY (111) empfiehlt diese Reaction zum Nachweis von Zinnober auf damit bedruckten Geweben und Papier. LIEBIG und KOPP (112) heben indessen hervor, dass diese Schwärzung auch bei Zinnsulfür und Antimonsulfür eintritt.

Fein vertheilte Metalle, wie Eisen, Zink, Kupfer, entziehen dem Zinnober, Zinn, Antimon, zum Theil in siedendem Wasser, Schwefel, Kupfer und Messing thun dies sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Bildungswärme des Quecksilbersulfids, bezogen auf gasförmiges Quecksilber und gasförmigen Schwefel beträgt + 37·8 Cal., auf flüssiges Quecksilber und gasförmigen Schwefel + 22·4 Cal., auf flüssiges Quecksilber und festen Schwefel + 19·8 Cal.

Die Bildung des Sulfids aus Quecksilberoxyd und Schwefelwasserstoff, $HgO + H_2S = HgS + H_2O$, bewirkt die beträchtliche Wärmetönung von 48·7 Cal.

Natürlicher Zinnober ist das Hauptmaterial zur Gewinnung von Quecksilber. Der künstliche wird als schöne rothe Malerfarbe verwendet; als Arzneimittel findet er wegen seiner geringen Löslichkeit kaum noch Verwendung. Das *Hydrargyrum sulfuratum nigrum* der Pharmakopöen ist ein Gemisch von schwarzem Quecksilbersulfid, fein vertheiltem Quecksilber und Schwefel, welches durch Zusammenreiben von Quecksilber und Schwefel dargestellt wird.

Doppelsulfide. Kaliumquecksilbersulfid. Gefälltes Quecksilbersulfid löst sich zum grossen Theil in einer kalten und concentrirten Schwefelkaliumlösung. Ein Ueberschuss des ersteren verwandelt sich in der gesättigten Lösung in farblose, glänzende Nadeln von der Zusammensetzung, $HgS \cdot K_2S + 7H_2O$. In der Wärme entstehen goldgelbe, glänzende Blättchen, $HgS \cdot K_2S + H_2O$. Die Bildung des Doppelsulfids findet unter beträchtlicher Wärmeentwickelung statt (DITTE).

Wenn die Lösung des Doppelsulfids in concentrirter Schwefelalkalilösung mit Wasser verdünnt wird, so tritt Zersetzung ein, indem sich schwarzes, amorphes Quecksilbersulfid ausscheidet. Wenn die Lösung erwärmt wird, so bildet sich auch ein schwarzer Niederschlag, der beim Erkalten der Flüssigkeit und beim Schütteln derselben sich wieder auflöst. Dieser ist nicht Quecksilbersulfid, sondern besteht aus schwarzen, sehr glänzenden Nadeln von der Zusammensetzung, $5HgS \cdot K_2S + 5H_2O$. Diese Verbindung wird direct erhalten, wenn man Schwefelquecksilber im Ueberschuss in eine concentrirte Schwefelkaliumlösung einträgt, aber nicht in solchem Ueberschuss, dass sich die weissen Nadeln des vorigen Doppelsulfids bilden. Ein Theil des Quecksilbersulfids löst sich und nach einiger Zeit ist der Rückstand in die schwarzen Nadeln, $5HgS \cdot K_2S + 5H_2O$, verwandelt. Diese Verbindung wird durch Wasser zersetzt [Ditte (113)].

Nach R. Weber (114) kann Kaliumquecksilbersulfid, fest und in Lösung, nur bei Gegenwart von freiem Alkali bestehen. Uebergiesst man frischgefälltes Quecksilbersulfid mit Alkalilauge und leitet Schwefelwasserstoff ein, so erfolgt zunächst Lösung; bei fortgesetztem Einleiten scheidet sich aber Quecksilbersulfid aus. Die Lösung giebt beim Verdampfen weisse Krystalle, $HgS \cdot K_2S + 5H_2O$, welche, wie ihre Lösung, durch Wasserzusatz, auch durch Säuren, Salzlösungen, wie Borax oder Natriumcarbonat, zersetzt werden. Nach R. Schneider (115) verwandelt sich dies Sulfosalz nach jahrelanger Aufbewahrung unter Kalilauge in sechsseitige, hellolivgrüne Tafeln, $2HgS \cdot K_2S$, welche durch Wasser zersetzt werden und im Laufe der Zeit in ein rothes Salz von gleicher Zusammensetzung übergehen.

Natrium-Quecksilbersulfid, $HgS \cdot Na_2S + 8H_2O$, gleicht im Allgemeinen dem entsprechenden Kaliumdoppelsulfid.

Barium-Quecksilbersulfid, $HgS \cdot BaS + 8H_2O$. Nach R. Wagner löst sich Schwefelquecksilber in krystallhaltiger Schwefelbariumlösung auf. Aus der Lösung krystallisiren allmählich hexagonale Tafeln von obiger Zusammensetzung.

Mercurosulfid-Molybdäntrisulfid, $Hg_2S \cdot MoS_3$. Mercuronitrat giebt mit einer Lösung von Kaliumtrisulfomolybdat einen schwarzbraunen Niederschlag [Berzelius (116)]. Beim Glühen desselben sublimirt Zinnober, und es bleibt Molybdändisulfid.

Mercurosulfid-Molybdäntetrasulfid, $Hg_2S \cdot MoS_4$, ist nach Berzelius ein rothbrauner Niederschlag.

Mercurisulfid-Molybdäntrisulfid, $HgS \cdot MoS_3$, wird durch Fällen von Sublimatlösung mit Kaliumtrisulfomolybdat als hellbrauner Niederschlag erhalten, der durch überschüssige Sublimatlösung weiss wird, während die Flüssigkeit blau wird [Berzelius (116)].

Mercurisulfid-Molybdäntetrasulfid, $HgS \cdot MoS_4$, führt Berzelius als rothen Niederschlag an.

Quecksilbersulfid-Kupferchlorür, $2HgS \cdot Cu_2Cl_2$, entsteht nach Heumann (107), wenn rothes oder schwarzes Quecksilbersulfid mit einer Lösung von Kupferchlorid und concentrirter Salzsäure erhitzt wird, wobei Schwefel abgeschieden wird. Es treten folgende Reactionen ein:

1. $HgS + 2CuCl_2 = HgCl_2 + Cu_2Cl_2 + S$,
2. $2HgS + Cu_2Cl_2 = 2HgS \cdot Cu_2Cl_2$.

Das Kupferchlorür kann aber auch durch Einwirkung von Kupferchlorid auf den schon fertig gebildeten Körper entstehen. Nach Entfernung des Schwefels durch Schwefelkohlenstoff bildet die Verbindung ein schön orangegelbes Pulver,

welches durch Natronlauge tief schwarz gefärbt wird, indem Quecksilbersulfid, Kupferoxydul und Chlornatrium entstehen. Beim Kochen der Verbindung mit concentrirter Salzsäure gehen Kupferchlorür und Quecksilberchlorid in Lösung. Concentrirte Schwefelsäure bildet unter Entwickelung von Chlorwasserstoff und schwefliger Säure eine Verbindung von Quecksilbersulfid und Quecksilbersulfat.

Das Quecksilbersulfid bildet mit vielen Quecksilbersalzen Doppelverbindungen, welche bei Behandlung der Salzlösungen mit weniger Schwefelwasserstoff, als zur völligen Füllung des Quecksilbers als Sulfid erforderlich ist, entstehen.

Quecksilberselenid, HgSe, kommt als seltenes Mineral in der Natur vor, gewöhnlich zusammen mit Selenblei. Es entsteht durch direkte Vereinigung beider Elemente. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Quecksilber erhält man nach Verflüchtigung des nicht verbundenen Metalls eine zinnweisse Masse [Uelsmann (118)]. Ist Selen im Ueberschuss vorhanden, so resultirt eine graue Masse, die vielleicht nur ein Gemisch von Quecksilberselenid und freiem Selen ist. Durch anhaltendes Einleiten von Selenwasserstoff in eine Lösung von Quecksilberchlorid wird ein schwarzes Selenid gefällt. Dasselbe sublimirt beim Erhitzen zu einer grauen, metallglänzenden Masse.

Das natürliche Quecksilberselenid hat das Vol.-Gew. 7·1 bis 7·4, das künstlich dargestellte 8·877. Dasselbe ist sehr widerstandsfähig. Von Salpetersäure wird es nur schwierig angegriffen, indem sich Mercuroselenit bildet; Königswasser wandelt es leichter um in Mercuriselenit.

Quecksilberoxyselenid, $2HgSe \cdot HgO$, bildet sich, wenn Quecksilberchloroselenid, $2HgSe \cdot HgCl_2$, welches als weisser Niederschlag beim Einleiten von Selenwasserstoff in überschüssige Quecksilberchloridlösung entsteht, mit Natronlauge behandelt wird. Es ist ein schwarzes Pulver, das beim Erhitzen ein Sublimat von Quecksilberselenid und metallischem Quecksilber giebt [Uelsmann (118)].

Quecksilbersulfoselenid, $HgSe \cdot 4HgS$, kommt als graue, körnige Masse in der Natur vor; es ist ohne Zersetzung flüchtig. Mit Alkali oder Alkalicarbonat erhitzt, liefert es metallisches Quecksilber. Durch Chlor wird es in der Wärme zersetzt. Salzsäure und Salpetersäure greifen es kaum an; Königswasser zersetzt es leicht.

Quecksilber-Bleiselenid kommt als graue, blättrige Masse von wechselnder Zusammensetzung selten in der Natur vor. Beim Erhitzen wird es zersetzt, indem Quecksilberselenid sublimirt und Bleiselenid zurückbleibt. Nach Analysen von H. Rose war die Zusammensetzung zweier Proben: $3PbSe \cdot HgSe$ und $4PbSe \cdot 7HgSe$.

Quecksilbertellurid ist nach Berzelius ein zinnweisser Körper. Derselbe beschreibt noch ein dunkelbraunes Mercurosulfotellurid, $3Hg_2S \cdot TeS_2$, und ein gelbbraunes Mercurisulfotellurid, $3HgS \cdot TeS_2$. Beide Körper zersetzen sich beim Erhitzen.

Verbindungen mit den Halogenen.

Quecksilberchlorür, Mercurochlorid, Kalomel, Hg_2Cl_2, kommt als Quecksilberhornerz rhombisch krystallisirt in der Natur vor, z. B. in Moschellandsberg, Idria, Almadén. Es entsteht durch direkte Einwirkung von Chlor auf Quecksilber, leicht in höherer Temperatur, bei etwa 300°, wobei sich aber auch schon Quecksilberchlorid bildet. Reductionsmittel, wie schweflige oder phosphorige Säure, auch Qucksilber selbst, führen das Quecksilberchlor id in Chlorür über

Einige Metallchloride, wie z. B. Eisenchlorid, werden durch Quecksilber reducirt, welches dabei in Chlorür übergeht. Aus Mercurosalzlösungen wird dasselbe durch Chloride gefällt.

Man bereitet es durch Zusammenreiben eines Gemisches von 4 Thln. Quecksilberchlorid und 3 Thln. Quecksilber; Zugabe von etwas Wasser oder Alkohol erleichtert die Mischung. Schon beim Zusammenreiben bildet sich etwas Kalomel. Man erhitzt dann erst gelinde, dara uf stärker, wobei das Chlorür sublimirt.

Man kann auch ein Gemisch von 8 Thln. Quecksilber, 18 Thln. Mercurisulfat, 6 Thln. Wasser und überschüssigem Kochsalz anwenden. Das Mercurisulfat wird durch das Quecksilber zunächst in Mercurosalz übergeführt. Auch durch Einwirkung eines Chlor entwickelnden Gemisches von Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure auf Quecksilber kann man das Chlorür erzeugen. Das Quecksilberchlorür wird durch Sublimation gewonnen.

Auf nassem Wege stellt man es dar durch Fällen einer Lösung von Mercuronitrat mit Kochsalz oder Salmiak. Es empfiehlt sich, dabei warme und verdünnte Lösungen anzuwenden. Das Quecksilberchlorür bildet dann ein sehr feines, weisses Pulver, welches nach Buchner häufig etwas Quecksilberoxyd oder basisches Mercuronitrat enthält, wodurch aber die heilkräftige Wirkung des Kalomels erhöht wird. Durch längere Digestion mit der Kochsalzlösung verschwinden diese Nebenbestandtheile völlig. Sie treten nicht auf, wenn man die Mercurinitratlösung in überschüssige Kochsalzlösung giesst, nicht umgekehrt. Nach Dumas enthält indessen so bereitetes Kalomel immer etwas Kochsalz, welches durch Waschen nicht entfernt werden kann.

Nach Sievers (133) entsteht Quecksilberchlorür neben sich lösendem Chlorid beim Einleiten von Chlor in Mercuronitratlösung.

Wenn man das Chlorür durch Einwirkung von schwefliger Säure auf eine Lösung von Quecksilberchlorid darstellt, so soll man nach Sartorius (119) zwischen 70—80° mit einer verdünnten Lösung (1:80) operiren. In der Kälte vollzieht sich die Reaction langsam. Wenn die Lösung viel Kochsalz enthält, mehr als das 20fache Gewicht des Sublimats, so wird nach Debray (120) kein Kalomel gefällt.

Das sublimirte Quecksilberchlorür bildet weisse, etwas durchscheinende Prismen, welche dem quadratischen System angehören. Es giebt gerieben einen gelben Strich und ein hellgelbes Pulver. Das Volum-Gewicht desselben beträgt nach Karsten (106) 6·992, nach Boullay (106) 7·140, nach Herapath (127) 6·7107, das des natürlich vorkommenden nach Haidinger 6·482. Am Licht wird es grau, indem sich etwas metallisches Quecksilber ausscheidet, was Neumann im Jahre 1737 zuerst beobachtet hat. Beim Erhitzen nimmt das Chlorür eine gelbe Farbe an. Es verflüchtigt sich bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, unter Rothglut, leichter als das Quecksilberchlorid. Bei der Sublimation zerfällt es in sehr geringem Maasse in Quecksilber und Quecksilberchlorid, so dass also das wiederholte Sublimiren des pharmaceutischen Präparates unzweckmässig ist.

Das Volum-Gewicht des Dampfes ist bei 440° zu 8·2 gefunden worden [St. Claire Deville und Troost (121)], von Mitscherlich (122) zu 8·39. Diese Zahl entspricht einem Molekulargewicht von 235·17, während die Formel Hg_2Cl_2 das Doppelte, 471, verlangt. Der Dampf nimmt also nicht 2, sondern 4 Volumina ein, woraus hervorzugehen scheint, dass das Chlorür bei der angegebenen Temperatur völlig in Quecksilber und Quecksilberchlorid zerfällt. Odling (123)

glaubte dies dadurch nachweisen zu können, dass ein Goldblatt bei 440° im Kalomeldampf in Folge von Amalgamation weiss wurde. DEBRAY (124) konnte dies Resultat nicht erhalten, und LEBEL wies nach, dass das Goldamalgam bei 440° zersetzt wird. ERLENMEYER (129) hat indessen nachgewiesen, dass in dem Kalomeldampf metallisches Quecksilber enthalten ist. Er erhitzte Quecksilberchlorür so stark als möglich in einem Glasballon, in dessen Hals sich eine unten geschlossene, etwas Quecksilber enthaltende Röhre befand. Das Quecksilber kam in Folge der Wärme des Kalomeldampfes ins Sieden. Nach dem Erkalten fand man im Hals des Kolbens und an der Röhre ein Sublimat, welches Quecksilberkügelchen enthielt, und in welchem Quecksilberchlorid nachgewiesen werden konnte. Freilich wird Glas bei 440° vom Kalomeldampf angegriffen, indem sich Alkalichloride bilden. Da die geringe Menge des enstandenen Quecksilberchlorids in keinem atomistischen Verhältniss zu dem metallischen Quecksilber steht, so ist der ERLENMEYER'sche Versuch nicht entscheidend. DEBRAY (125) hat deshalb den aus der Anwendung des Glases sich ergebenden Fehler vermieden, indem er Kalomel in einer Platinröhre verdampfte, so dass der Dampf in Berührung mit einer U-Röhre aus vergoldetem Silber kommen konnte, durch welche kaltes Wasser strömte. Das an dieser Röhre abgesetzte Sublimat bestand aus Kalomel, welches etwas Quecksilber so fein vertheilt enthielt, dass dasselbe während des, allerdings nur ein paar Sekunden dauernden Versuches, das Gold nicht angreifen konnte. Es geht hieraus hervor, dass eine vollständige Zersetzung des Quecksilberchlorürs keineswegs eintritt. Dies beweist auch FILETI (126), der, ähnlich operirend, beim Verdampfen eines Gemisches von Quecksilberchlorür und -chlorid kein metallisches Quecksilber nachweisen konnte, übrigens im Apparate von V. MEYER die Dampfdichte des Quecksilberchlorürs zu 8·01—8·30 fand. Demnach würde die Formel des Quecksilberchlorürs $HgCl$ sein (berechnete Dampfdichte 8·14).

In Wasser, Alkohol und Aether ist Kalomel so gut wie unlöslich. Wasserdampf bewirkt eine geringe Zersetzung in Chlorid und Quecksilber.

Schwefelsäure wirkt in der Kälte auf das Chlorür nicht ein; in der Wärme tritt Zersetzung ein unter Entwicklung von schwefliger Säure. Schwefelsäureanhydriddampf wird von dem Quecksilberchlorür absorbirt, indem sich eine weisse, durchscheinende Masse bildet [H. ROSE (130)]. Kochende Salzsäure bewirkt Zersetzung in Chlorid und metallisches Quecksilber; bei Gegenwart von Luft entsteht nur Quecksilberchlorid. Wässrige Cyanwasserstoffsäure bildet schon in der Kälte Quecksilbercyanid, Quecksilber und Salzsäure. Schweflige Säure bildet mit Kalomel eine graue Masse, die nach VOGEL nicht Quecksilber enthält, sondern ein niedrigeres Chlorür ist. Salpetersäure bildet unter Entwicklung von Stickoxyd Quecksilbernitrat und Quecksilberchlorid.

Schwefel im Ueberschuss bildet mit Kalomel Quecksilbersulfid und Schwefelchlorür; ist Kalomel im Ueberschuss vorhanden, so entstehen Quecksilberchlorid und -sulfid. Wenn Jod mit Quecksilberchlorür unter Wasser zusammengerieben wird, so werden Quecksilberchlorid und Quecksilberjodür gebildet. Phosphordampf zersetzt Kalomel unter Bildung von Quecksilberphosphid und Phosphortrichlorid.

Die Lösungen der Alkalien und deren Carbonate schwärzen das Quecksilberchlorür, indem sich Quecksilberoxydul bildet. Kohlensaures Ammoniak färbt dasselbe Anfangs grau und löst es sodann, wobei nur ein geringer Rückstand von Quecksilber bleibt. Magnesiumcarbonat wirkt bei 100° so ein, dass sich

unter Kohlensäureentwicklung neben Magnesiumchlorid eine Verbindung von Quecksilberoxyd und Magnesia bildet, während sich etwas Quecksilber abscheidet [BUCHNER (131)]. Calciumcarbonat giebt Calciumchlorid, metallisches Quecksilber Quecksilberoxydul und Kohlensäure [VOGEL (132)]. Aehnlich wirken Barium- und Strontiumcarbonat. Schwefelantimon (Kermes) verwandelt Kalomel in Quecksilbersulfid und geht in Antimontrichlorid über. Nur in vollkommen trocknem Zustande der Körper findet keine Zersetzung statt. Zinnchlorür geht in Chlorid über und reducirt Kalomel zu Quecksilber. Die Jodide der Alkalien, des Magnesiums, Zinks und Eisens verwandeln das Quecksilberchlorür in Jodür, welches unter Einwirkung des Lichts sich in Quecksilberjodid und Quecksilber zersetzt. Die Alkalichloride bilden Quecksilber und Quecksilberchlorid, welches mit den Alkalichloriden sich zu Doppelverbindungen vereinigt.

Die Bildungswärme des Quecksilberchlorürs aus den Elementen beträgt, wenn beide gasförmig vorausgesetzt werden, + 112·6 Cal., wenn das Quecksilber flüssig ist + 81·8 Cal.

Das Quecksilberchlorür wurde schon im 16. Jahrhundert als Arzneimittel gebraucht. Weshalb dasselbe die Bezeichnung Kalomel (καλομέλας, schön schwarz) erhalten hat, ist nicht recht ersichtlich. Eine Vorschrift zur Bereitung des Kalomels auf trockenem Wege gab zuerst OSWALD CROLL 1608. Auf nassem Wege stellte SCHEELE im Jahre 1778 zuerst Quecksilberchlorür dar. Die Zusammensetzung desselben wurde erst 1809 durch DAVY genau festgestellt.

Als *Aqua phagedaenica nigra* findet ein Gemisch arzneiliche Anwendung dessen wesentliche Bestandtheile Quecksilberchlorür und Quecksilberoxydul sind und welches durch Zusammenreiben von überschüssigem Quecksilberchlorür mit Kalkwasser hergestellt wird.

Quecksilber-Schwefelchlorür, $Hg_2Cl_2 \cdot SCl_2$. Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Schwefel auf Quecksilberchlorid oder durch direkte Vereinigung von Kalomel mit Schwefelchlorür. Bei mässigem Erhitzen der betr. Gemische sublimirt die Verbindung in rectangulären Nadeln und Säulen von hellgelber Farbe, welche durch Wasser sogleich in Quecksilberchlorid und Schwefel zerlegt werden [CAPITAINE (133)]. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn ein Gemenge von Quecksilberchlorid und Arsenpentasulfid erhitzt wird, wobei zunächst Arsentrichlorid übergeht und Zinnober zurückbleibt.

$$7HgCl_2 + As_2S_5 = 2AsCl_3 + 2Hg_2SCl_4 + 3HgS.$$

Quecksilberchlorid, Mercurichlorid, Sublimat, $HgCl_2$.

Schon GEBER im 8. Jahrhundert kannte das Quecksilberchlorid und gab eine Vorschrift zur Darstellung desselben, nach welcher es durch Erhitzen von Quecksilber mit Eisenvitriol, Alaun, Kochsalz und Salpeter bis zur Sublimation bereitet wurde. Auch RHASES, AVICENNA und andere arabische Chemiker untersuchten und gebrauchten das Quecksilberchlorid; sie stellten es nach Verfahren dar, welche dem von GEBER angegebenen ähnlich sind. Da das Chlorid immer durch Sublimation gewonnen wurde, so ist es das Sublimat κατ' ἐξοχήν. Die Zusammensetzung und chemische Natur des Quecksilberchlorids wurde erst von DAVY 1809 und 1810 festgestellt.

Quecksilber löst sich in Königswasser unter Bildung von Chlorid, welches aus der Lösung krystallisirt erhalten werden kann. Auch durch Auflösen von Quecksilberoxyd in heisser Salzsäure entsteht das Chlorid.

Wenn Quecksilber in einem Strome von Chlorgas erhitzt wird, so verbrennt es mit blasser Flamme zu einem Sublimat von Chlorid. Das Chlor muss im

Ueberschuss angewendet worden, da sonst auch Chlorür entsteht. Auf diese Weise wurde das Chlorid von THOMPSON in England fabrikmässig dargestellt.

Ein anderes, im Grossen, besonders in Holland, ausgeführtes Verfahren besteht darin, dass man ein Gemisch gleicher Theile von Mercurisulfat und Kochsalz der Sublimation unterwirft. Dies Verfahren ist bereits von KUNKEL in seinem »Laboratorium chymicum«, Leipzig und Hamburg, 1716, angegeben. Um die leicht eintretende Bildung von etwas Quecksilberchlorür zu vermeiden, setzt man dem Gemisch $\frac{1}{10}$ Braunstein zu. Man führt die Sublimation in flachen Glaskolben im Sandbade aus. Wegen der grossen Giftigkeit der Sublimatdämpfe muss dabei äusserste Vorsicht obwalten.

Wenn man Mercuronitrat mit Salzsaure erwärmt, so bildet sich zunächst ein Niederschlag von Kalomel, der sich allmählich wieder auflöst. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Chlorid aus.

Nach SIEVERS (139) scheidet sich Quecksilberchlorid in Nadeln aus, wenn man Chlor in Mercurinitratlösung von 1·197 Vol.-Gew. einleitet, wobei gleichzeitig unterchlorige Säure entsteht:

$$Hg(NO_3)_2 + 4Cl + 2H_2O = HgCl_2 + 2ClOH + 2HNO_3.$$

Das Sublimat stellt eine weisse Masse dar, welche zerrieben ein weisses Pulver liefert — Unterschied von Kalomel. Aus wässriger oder alkoholischer Lösung erhält man dasselbe in farblosen, rhombischen Prismen, meistens dünnen Nadeln, krystallisirt.

Das Volum-Gewicht des Quecksilberchlorids beträgt nach KARSTEN (106) 5·4032, nach BOULLAY (105) 5·420, nach H. SCHIFF 5·320, nach SCHRÖDER (136) 5·448. Es ist etwas leichter flüchtig als Kalomel.

Das Quecksilberchlorid schmilzt bei 265° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei etwa 300° sich in farblosen Dampf vom Vol.-Gew. 9.38 verwandelt.

Nach POGGIALE (137) lösen 100 Thle. Wasser bei

0°	5·73 Thle.	60°	13·86 Thle.
10°	6·57 „	70°	17·29 „
20°	7·39 „	80°	24·30 „
30°	8·43 „	90°	37·05 „
40°	9·62 „	100°	53·96 „
50°	11·34 „		

100 Thle. Alkohol lösen bei gewöhnlicher Temperatur 33 Thle., 100 Thle. Aether 25 Thle., 100 Thle. Glycerin 7 Thle. Quecksilberchlorid; auch in flüchtigen Oelen ist es löslich.

Die wässrige Lösung reagirt sauer, hat einen ätzenden, scharf metallischen Geschmack und ist äusserst giftig.

J. SCHRÖDER (138) giebt folgende Tabellen über das Volum-Gewicht wässriger und alkoholischer Quecksilberchloridlösungen.

Wässrige Lösung:

Proc.-Gehalt	Vol.-Gew. bei 0°	Vol.-Gew. bei 10°	Vol.-Gew. bei 20°	Vol.-Gew. bei 30°
4·72	1·04070	1·04033	1·03856	1·03966
3·57	1·03050	1·03022	1·82855	1·02577
2·42	1·02035	1·02018	1·01856	1·01585
1·22	1·01008	1·00990	1·00835	1·00575

Alkoholische Lösung:

Proc.-Geh.	Vol.-Gew. bei 0°	Vol.-Gew. bei 10°	Vol.-Gew. bei 20°	Vol.-Gew. bei 30°
0·00	0·83135	0·82286	0·81435	0·80594
1·22	0·8397	0·8312	0·8228	0·8141
2·38	0·8484	0·8399	0·8314	0·8227
4·42	0·8635	0·8549	0·8463	0·8375
8·56	0·8966	0·8877	0·8789	0·8698
12·43	0·9306	0·9213	0·9119	0·9024
15·91	0·9629	0·9523	0·9425	0·9652
19·32	0·9951	0·9852	0·9753	0·9652
22·46	1·0285	1·0184	1·0184	0·9982

Ditte (140) hat die Löslichkeit des Quecksilberchlorids in Salzsäure von verschiedenem Gehalt an HCl bestimmt.

HCl in 100 Thln. Wasser	HCl in 100 Thln. Flüssigkeit
0·0	6·8
5·6	46·8
10·1	73·7
13·8	87·8
21·6	127·4
31·0	141·9
50·0	148·0
68·0	154·0.

Das Quecksilberchlorid in wässriger Lösung zersetzt sich in Chlorür und Chlor, welches unter dem Einfluss des Sonnenlichts mit dem Wasser Sauerstoff und Chlorwasserstoff bilden kann. Die Zersetzung tritt bei Gegenwart von Salzsäure oder Salmiak nicht ein, auch nicht, wenn das Chlorid sich im festen Zustande befindet.

Mit Schwefel bildet das Chlorid beim Erwärmen leicht, bisweilen explosionsartig, Schwefelchlorür und Schwefelquecksilber.

Beim Erhitzen des Quecksilberchlorids im Phosphordampf entsteht Phosphortrichlorid und Quecksilberchlorür. Wird eine wässrige Sublimatlösung mit Phosphor erhitzt, so bilden sich Quecksilbersulfid, Salzsäure und Phosphorsäure; bei Anwendung einer ätherischen Lösung entsteht ein metallfreier Kalomel. Beim Erhitzen mit Arsen bildet das Quecksilberchlorid Arsentrichlorid, und es sublimirt ein brauner Körper, Quecksilberarsenchlorür.

Die meisten Metalle reduciren das Quecksilberchlorid entweder zu Kalomel oder zu metallischem Quecksilber, welches sich event. mit einem Theil der Metalle amalgamirt. Zinn giebt damit neben Kalomel Zinnchlorür und -chlorid, Silber: Kalomel und Chlorsilber, Antimon: Antimontrichlorid und Quecksilber. Aus den Lösungen fällen Zink, Cadmium, Nickel rasch metallisches Quecksilber, langsamer wirken Eisen, Wismuth, Blei, Kupfer, während Gold ohne Einwirkung ist. Einige Metalle scheiden Quecksilber und Kalomel aus, Eisen, Zink, Cadmium nur Quecksilber, welches mit den beiden letzteren Metallen Amalgame bildet.

Ammoniak fällt aus Sublimatlösung einen weissen Niederschlag, sogen. weissen Präcipitat, Mercuriammoniumchlorid.

Wenn Phosphorwasserstoffgas über gelinde erwärmtes Quecksilberchlorid geleitet wird, so entsteht ein gelbes Sublimat von Quecksilberphosphid und Chlor-

wasserstoffgas entweicht. Ersteres zerfällt bei stärkerem Erhitzen in seine Elemente. In einer Lösung von Sublimat bringt Phosphorwasserstoffgas einen Niederschlag von Dimercuriphosphonium-Quecksilberchlorid, $PHg_2Cl \cdot HgCl_2$, hervor. Arsenwasserstoff verursacht nach H. ROSE einen gelbbraunen Niederschlag von der Formel $As_2Hg_3 \cdot 3HgCl_2$ oder $AsHg_2Cl \cdot HgCl_2$.

Schwefelwasserstoff bildet in Sublimatlösung einen zunächst gelben, dann weissen Niederschlag, Doppelverbindungen von Quecksilbersulfid und Quecksilberchlorür; erst durch einen Ueberschuss des Reagens wird schwarzes Quecksilbersulfid gefällt.

Schweflige Säure reducirt das Quecksilberchlorid zu Kalomel, langsam in der Kälte, rasch beim Sieden der Lösung. Aehnlich wirkt unterphosphorige sowie phosphorige Säure, von welchen aber ein Ueberschuss die Reduction bis zu metallischem Quecksilber führt.

Schwefelsäure verwandelt erst bei der Verflüchtigungstemperatur des Sublimats einen Theil desselben in Sulfat.

Wenn eine Alkalilösung allmählich einer Sublimatlösung zugesetzt wird, so bildet sich ein gelber, dann schwarz werdender Niederschlag, indem Quecksilberoxychloride von verschiedener Zusammensetzung entstehen. Erst wenn das Alkali im Ueberschuss ist, wird gelbes Quecksilberoxyd gebildet. Bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Chlornatrium erscheinen die Zwischenstufen nicht, und nach hinreichendem Alkalizusatz fällt das Quecksilberoxyd erst allmählich und in krystallinischer Form aus, gelb aus der kalten, roth aus der siedenden Lösung [DEBRAY (141)].

Gebrannte Magnesia fällt aus Quecksilberchloridlösung schon in der Kälte braunrothes Quecksilberoxychlorid, die Carbonate des Magnesiums und der übrigen alkalischen Erden bewirken erst in der Wärme die Ausscheidung ähnlicher Verbindungen.

Die frisch gefällten Sulfide von Zink, Eisen, Cadmium, Zinn, Antimon, Kupfer bewirken in Sublimatlösung die Bildung von Quecksilbersulfochlorid, $2HgS \cdot HgCl_2$.

Zinnchlorür fällt aus Sublimatlösung zunächst Kalomel, dann im Ueberschuss metallisches Quecksilber in fein vertheiltem Zustande. Diese Reaction ist sehr empfindlich.

Wenn man Quecksilberchlorid (3 Mol.) mit Phosphorpentachlorid (1 Mol.) auf 200—220° erhitzt, so sublimiren schön glänzende Krystallnadeln von der Zusammensetzung $3HgCl_2 \cdot 2PCl_5$. Diese Phosphorchloridverbindung entsteht auch beim Erhitzen von Kalomel mit Phosphorpentachlorid.

$$7PCl_5 + 3Hg_2Cl_2 = 2(3HgCl_2 \cdot 2PCl_5) + 3PCl_3.$$

Wasser zersetzt diese Verbindung augenblicklich, indem Quecksilberchlorid in Lösung geht. Auch bei starkem Erhitzen tritt Zersetzung in die Componenten ein [BAUDRIMONT (142)].

Viele organische Substanzen, wie ameisensaure Salze, Oxalsäure und Oxalate, Weinstein, Brechweinstein, Zucker, Gummi reduciren das Quecksilberchlorid zu Chlorür.

Eiweiss bildet mit Sublimat einen unlöslichen Körper, der die giftigen und ätzenden Eigenschaften des Quecksilberchlorids nicht mehr besitzt. Eiweiss ist daher ein Gegenmittel bei Sublimatvergiftungen. Andererseits beruht auf der Bildung dieser Albuminverbindung die Anwendung, welche das Sublimat zur Conservirung von anatomischen Präparaten u. dergl. findet. Sonst wird es noch zur Con-

servirung von Holz (Kyanisiren, von KYAN erfunden), als Oxydationsmittel z. B. in der Theerfarbenfabrikation, als Reservage-Beize im Zeugdruck, zum Aetzen von Stahl und als Arzneimittel angewendet.

Die Bildungswärme des Quecksilberchlorids, beide Bestandtheile gasförmig vorausgesetzt, beträgt + 78·2 Cal., wenn das Quecksilber flüssig ist + 62·8 Cal. Die Lösungswärme ist — 3 Cal.

Quecksilberchlorid bildet mit vielen andern Chloriden wohl charakterisirte Doppelverbindungen, Chloromercurate. Man kann hierher auch das Chlorhydrat des Quecksilberchlorids rechnen.

Wenn man Quecksilberchlorür oder -chlorid in Salzsäure löst und in die auf — 10° abgekühlte Flüssigkeit Chlorwasserstoffgas leitet, so scheiden sich in der Kälte glänzende, durchsichtige Krystalle ab, die nach dem Trocknen auf porösem Porzellan die Zusammensetzung $HgCl_2 \cdot 2HCl + 7H_2O$ zeigen. Sie schmelzen schon bei — 2° unter Zersetzung [DITTE (146)].

Wenn man die Lösung nicht bei —10°, sondern bei — 5° mit Chlorwasserstoff sättigt und verhältnissmässig mehr Quecksilberchlorid anwendet, so scheiden sich beim Erkalten auf etwa 0° grosse, farblose Prismen von der Zusammenzetzung $3HgCl_2 \cdot 4HCl + 4H_2O$ aus. Dieselben zersetzen sich an der Luft und schmelzen sehr leicht.

Wenn man der vorigen Lösung so viel Chlorid zusetzt, dass Krystalle bei etwa 15° sich ausscheiden können, so entstehen, entsprechend der Menge Chlorid, grosse, farblose Prismen oder kleine Nadeln von der gleichen Krystallform, die an der Luft undurchsichtig werden und bei wenig erhöhter Temperatur schmelzen. Sie sind $4HgCl_2 \cdot 2HCl + 12H_2O$ zusammengesetzt.

Wenn die Quecksilberchloridlösung zwischen 15 und 20° mit Chlorwasserstoff gesättigt worden ist, so scheiden sich beim Erkalten lange, seideglänzende Prismen, $4HgCl_2 \cdot 2HCl + 9H_2O$ aus, die ebenfalls unter Zersetzung schmelzen und mit Wasser erst undurchsichtig werden, indem sie Chlorwasserstoff verlieren, und dann sich auflösen.

Die Krystalle, welche sich aus einer bei 80—90° gesättigten Lösung abscheiden, bilden lange, sehr feine, glänzende, weisse Nadeln von der Zusammensetzung $6HgCl_2 \cdot 2HCl + 10H_2O$, wenn die Abscheidung bei 60° stattgefunden hat. Bei höherer Temperatur erhält man weisse Blättchen, die anscheinend wasserfrei sind.

Die Formeln dieser Chlorhydrate entsprechen im Allgemeinen nicht denjenigen der Doppelverbindungen des Quecksilberchlorids mit andern Metallchloriden.

Ammonium-Quecksilberchlorid. Man kennt mehrere dieser Doppel-Verbindungen.

1. Diammonium-Quecksilberchlorid, $HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl + H_2O$, krystallisirt aus einer Mischung der Lösungen von 1 Thl. Salmiak und 2 Thln. Quecksilberchlorid in Form rhombischer Prismen. Es verliert bei 100° sein Krystallwasser. 100 Thle. des Salzes lösen sich in 66 Thln. Wasser von 10°. Dies Salz ist als *Sal Alembroth*, Salz der Kunst oder Weisheit, aus den Zeiten der Jatrochemiker bekannt, bei welchen es ein angesehenes Heilmittel war. Alembroth ist ein chaldäisches Wort und bedeutet Schlüssel der Weisheit.

2. Ammonium-Quecksilberchlorid, $HgCl_2 \cdot NH_4Cl$, entsteht auf trockenem und nassem Wege. Beim Erhitzen molekularer Mengen des Chlorids sublimirt das Doppelsalz. Auf diese Weise dargestellt, ist das Salz wasserfei, enthält

indessen Kalomel. Aus einer wässrigen Lösung gleicher Moleküle der Chloride krystallisirt wasserfreies Salz in kleinen Rhomboëdern und das Salz, $2(HgCl_2 \cdot NH_4Cl) + H_2O$, in langen, seideglänzenden Nadeln (KANE).

2. Aus einer Lösung von 1 Thl. Salmiak und 25 Thln. Quecksilberchlorid in Salzsäure erhielt HOLMES (143) das Doppelsalz $9HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl$, aus einer Lösung von 2 Mol. Salmiak und 3 Mol. Quecksilberchlorid in Salzsäure die Verbindung $3HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl + 4H_2O$, welche auch durch Behandlung des vorhergehenden Salzes mit Salzsäure in starkem Ueberschuss entsteht.

Kalium-Quecksilberchlorid. Beide Chloride verbinden sich in drei verschiedenen Verhältnissen mit einander.

1. Das Salz $HgCl_2 \cdot 2KCl + H_2O$ fällt aus einer Mischung einer wässrigen Lösung von Chlorkalium mit überschüssigem Quecksilberchlorid auf Zusatz von Alkohol in Form kleiner, glänzender Nadeln [LIEBIG (144)]. Nach DAVY entsteht es auch, wenn man in einer warmen Lösung von 1 Thl. Chlorkalium in 3 Thln. Wasser etwas mehr als 1 Thl. Quecksilberchlorid löst und die Lösung auf 10° abkühlt. v. BONSDORFF (145) hat das Salz durch Zusatz der berechneten Menge Chlorkalium zu einer Lösung des Doppelchlorids, $HgCl_2 \cdot KCl + H_2O$, und freiwillige Verdunstung der Lösung erhalten. Das Doppelchlorid bildet rhombische Prismen; es ist leicht löslich in Wasser, fast nicht in Alkohol. Die Lösungswärme beträgt —8·2 Cal. Durch Erwärmen verliert es sein Krystallwasser.

2. Wenn man Quecksilberchlorid in concentrirter, kalter Salzsäure löst und die Säure mit Kali sättigt, so scheiden sich Krystalle des Doppelchlorids, $HgCl_2 \cdot KCl + H_2O$, aus [BOULLAY (147)]. Man erhält dasselbe Salz, wenn man eine kalte, gesättigte Lösung von Chlorkalium bei 30° mit gepulvertem Quecksilberchlorid digerirt und die filtrirte Lösung erkalten lässt [v. BONSDORFF, RAMMELSBERG (148)] Das Salz ist löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Es giebt sein Krystallwasser ziemlich leicht ab.

3. Das Doppelchlorid, $2HgCl_2 \cdot KCl + 2H_2O$, bildet sich, wenn man eine Chlorkaliumlösung bei 50 bis 60° mit Quecksilberchlorid sättigt, oder wenn man in siedender Salzsäure Quecksilberchlorid löst und die Säure mit Kali neutralisirt. Das Salz bildet kleine, rhombische Prismen, welche leicht ihr Krystallwasser verlieren und sich leicht in Wasser, besonders in warmem, auflösen.

Natrium-Quecksilberchorid, $2(HgCl_2 \cdot NaCl) + 3H_2O$, wird durch freiwillige Verdunstung einer Lösung beider Chloride erhalten. Man erhält die Lösung durch Schütteln einer kalt gesättigten Kochsalzlösung mit gepulvertem Quecksilberchlorid. Das Salz bildet kleine, sechsflächige Nadeln, welche in 0·33 Thln. Wasser von 15°, auch in Alkohol löslich sind. Bei 100° schmilzt das Salz im Krystallwasser und verliert dies bei fernerem Erhitzen völlig. Zugleich verflüchtigt sich etwas Quecksilberchlorid. Der wässrigen Lösung derselben entzieht Aether etwas unzersetztes Doppelchlorid [LASSAIGNE (149), v. BONSDORFF].

Dinatrium-Quecksilberchlorid, $HgCl_2 \cdot 2NaCl$, entsteht aus der vorigen Verbindung, wenn man zur Lösung derselben Kochsalz setzt oder die gemischte wässrige Lösung beider Chloride mit Alkohol fällt [v. BONSDORFF (145), SCHINDLER (150)].

Lithium-Quecksilberchlorid. Nach BONSDORFF existiren zwei solcher Doppelchloride; das eine in Nadeln krystallisirende ist unveränderlich an der Luft, das andere zerfliesslich.

Barium-Quecksilberchlorid, $2HgCl_2 \cdot BaCl_2 + 2H_2O$. Eine gesättigte Lösung von Bariumchlorid löst 2 Mol. Quecksilberchlorid auf. Durch freiwillige

Verdunstung scheidet sich das Doppelsalz in Krystallblättern aus, welche an trockner Luft Wasser verlieren (v. BONSDORFF).

In gleicher Weise bildet sich das in luftbeständigen Nadeln krystallisirende, leicht lösliche Strontium-Quecksilberchlorid, $2HgCl_2 \cdot SrCl_2 + 2H_2O$.

Calcium - Quecksilberchlorid. Man kennt zwei solcher Doppelverbindungen. Wenn die gesättigte Lösung beider Chloride in der Wärme verdampft wird, so scheiden sich zunächst Oktaëder und Tetraëder des Salzes $5HgCl_2 \cdot CaCl_2 + 8H_2O$ aus, welche an der Luft ziemlich unveränderlich sind, von Wasser aber zersetzt werden. Bei niedrigerer Temperatur krystallisirt aus der Mutterlauge die Verbindung $2HgCl_2 \cdot CaCl_2 + 6H_2O$ in flachen Prismen, welche an trockner Luft verwittern, in feuchter Luft zerfliessen (v. BONSDORFF).

Magnesium-Quecksilberchlorid. Aus der mit Quecksilberchlorid gesättigten, concentrirten Lösung von Chlormagnesium scheiden sich bei freiwilliger Verdunstung zunächst rhombische Blätter des Salzes $3HgCl_2 \cdot MgCl_2 + 5H_2O$ aus, welche oberhalb 60° an der Luft beständig sind. Dann krystallisiren kleine, rhombische Blätter von der Zusammensetzung $HgCl_2 \cdot MgCl_2 + 6H_2O$ [DAVY (153), v. BONSDORFF].

Cerium-Quecksilberchlorid krystallisirt in Würfeln. Ebenso Yttrium-Quecksilberchlorid. Jenes ist luftbeständig, dieses zerfliesslich (v. BONSDORFF).

Beryllium-Quecksilberchlorid bildet rhombische Prismen.

Mangano-Mercurichlorid, $HgCl_2 \cdot MnCl_2 + 4H_2O$, krystallisirt beim Verdunsten der gemischten, wässrigen Lösungen beider Chloride in grossen, hellrothen, durchsichtigen Säulen aus, die über Schwefelsäure verwittern und an feuchter Luft zerfliessen (v. BONSDORFF).

Ferro-Mercurichlorid. Beim Verdunsten der Lösung im luftverdünnten Raum scheiden sich gelbe Prismen von der Zusammensetzung $HgCl_2 \cdot FeCl_2 + 4H_2O$ aus (v. BONSDORFF).

Kobalto-Mercurichlorid wird in ähnlicher Weise in Form kleiner, zerfliesslicher Prismen erhalten, welche mit dem Magnesium- und Ferro-Doppelchlorid isomorph sind.

Nickel-Mercurichlorid. Aus der Lösung krystallisiren zunächst regelmässige Oktaëder, dann klinorhombische, zerfliessliche Nadeln.

Cupro-Mercurichlorid bildet kleine, luftbeständige, leicht lösliche Nadeln.

Ein Cupri-Kalium-Quecksilberchlorid, $3(HgCl_2 \cdot 2KCl) \cdot CuCl_2 + 2H_2O$, krystallisirt beim Verdampfen der mit Kupferchlorid versetzten, verdünnten Lösung von Kalium-Quecksilberchlorid in Form smaragdgrüner, rhombischer Prismen, die an feuchter Luft sich zersetzen [v. BONSDORFF (154)].

Das Quecksilberchlorid bildet auch mit andern Salzen, als Chloriden, Doppelverbindungen.

Quecksilberchlorid - Ammoniumnitrat, $2HgCl_2 \cdot NH_4NO_3$, entsteht beim Erwärmen von concentrirter Salpetersäure mit weissem, unschmelzbarem Präcipitat. Aus der Lösung krystallisiren weisse, glänzende Blätter, die mit Wasser keine Lösung, aber eine milchige Flüssigkeit geben. Aether entzieht denselben Quecksilberchlorid [KOSMANN (162)].

Quecksilberchlorid-Ammoniumsulfit, $3HgCl_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4$, krystallisirt aus der gemischten, wässrigen Lösung beider Salze in perlglänzenden Blättchen, die sich beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von schwefeliger Säure, Bildung von Ammoniumsulfat und Abscheidung von Quecksilberchlorür zersetzen [PÉAN DE ST. GILLES (155)].

Quecksilberchlorid-Kaliumbichromat. In Quecksilberchloridlösung wird durch Kaliumbichromat kein Niederschlag erzeugt. Aus einer warm bereiteten Lösung äquivalenter Mengen beider Salze scheiden sich indessen beim Erkalten schön rothe, harte Krystalle aus, welche sternförmig gruppirte Prismen bilden [MILLON (156)]. Die Zusammensetzung ist $HgCl_2 \cdot K_2Cr_2O_7$.

Wenn man zu einer Lösung von 2 Mol. Quecksilberchlorid und 1 Mol. neutralem Kaliumchromat so viel Salzsäure setzt, als zum Auflösen des entstandenen Niederschlags von Mercurichromat erforderlich ist, so liefert die Lösung beim Verdampfen kleine, blassrothe, in Wasser lösliche Krystalle $2HgCl_2 \cdot K_2CrO_4$ [DARBY (157)].

Quecksilberchlorid-Ammoniumbichromat krystallisirt aus der Lösung der Componenten in rothen, sechsseitigen Prismen von der Zusammensetzung $HgCl_2 \cdot (NH_4)_2Cr_2O_7 + H_2O$ [ABEL und RICHMOND (158)]. Nach ZEPHAROVICH (159) gehören die Krystalle dem rhombischen System an. Aus der Mutterlauge scheiden sich noch kleine, rothe Nadeln des Salzes, $HgCl_2 \cdot 3(NH_4)_2Cr_2O_7$ aus. CLARK und STERN (160) konnten dies Salz indessen nicht erhalten und fanden das erstere Salz wasserfrei.

Quecksilberchlorid-Chromchlorid-Ammoniak, $6HgCl_2 \cdot Cr_2Cl_6 \cdot 8NH_3$, wird nach CLEVE (161) durch Verdunsten des Lösungsgemisches von Quecksilberchlorid und Roseochromichlorid in dünnen, rosafarbigen Tafeln erhalten.

Es sind ferner die Doppelverbindungen des Quecksilberchlorids mit Quecksilbercyanür und mit Kupferacetat bekannt.

Quecksilberoxychloride. Bei der Einwirkung von rothem Quecksilberoxyd auf Sublimatlösung entstehen mehrere Oxychloride. Eines derselben, $2HgCl_2 \cdot HgO$, lässt sich wegen seiner Löslichkeit in Wasser von den übrigen schwer löslichen leicht trennen. Es bildet gelblich weisse Krystalle. Das unlösliche Oxychlorid ist schwarz und krystallisirt in glänzenden Blättchen von der Formel $HgCl_2 \cdot 2HgO$ [ROUCHER (164)]. Nach THAULOW (165) bildet sich dieser Körper durch Einwirkung von Chlorwasser oder Chlorhydrat auf rothes Quecksilberoxyd. Er bildet sich immer, wenn man Quecksilberoxyd mit einer heissen Sublimatlösung behandelt.

Wenn eine Quecksilberchloridlösung in der Kälte mit Quecksilberoxyd behandelt wird, so wird der Lösung das Chlorid völlig entzogen. Je nach den angewendeten Mengen beider Körper entstehen verschiedene Oxychloride. Bei grossem Ueberschuss der Sublimatlösung (etwa 35 Thle. auf 1 Thl. Quecksilberoxyd) entstehen die schwarzen Krystallblättchen des Körpers $HgCl_2 \cdot 2HgO$. In der Lösung befindet sich etwas lösliches Oxychlorid.

Wenn das rothe Quecksilberoxyd im Ueberschuss ist (etwa 2—3 Thle. Sublimat auf 1 Thl. Quecksilberoxyd), so nimmt es in Berührung mit der Lösung stark an Volumen zu, und es bilden sich hellgelbe Flocken. Wenn man die Sublimatlösung öfter erneuert und die Masse durchschüttelt, so bildet sich ein sehr feines, kanariengelbes Pulver, welches aus mikroskopischen, rhomboïdalen Platten besteht und die Zusammensetzung $HgCl_2 \cdot 6HgO + H_2O$ hat. Kalilauge scheidet daraus rothes Oxyd ab. Beim Erwärmen verliert der Körper zwischen 120 und 130° 1 Mol. Wasser, bei höherer Temperatur verflüchtigt sich Quecksilberchlorid.

Wenn die Mischungsverhältnisse beider Körper zwischen den genannten liegen, wenn z. B. auf 19 Grm. Oxyd 30 bis 40 Cbcm. einer gesättigten Sublimatlösung genommen werden und diese Lösung öfter abgegossen und durch frische Sublimatlösung ersetzt wird, so bildet sich ein hellbrauner Körper $HgCl_2 \cdot 6HgO$.

Ein anderes Oxychlorid entsteht, wenn man rothes Quecksilberoxyd (30 Grm.) im Mörser mit Sublimatlösung (20 Cbcm.) sorgfältig verreibt und letztere oft erneuert. Das Oxyd wird flockig und gelb, dann olivfarben, schliesslich tiefschwarz und glanzlos. Der Körper ist $HgCl_2 \cdot 4HgO$ zusammengesetzt. Sofern derselbe unangegriffenes Oxyd oder den gelben Körper beigemischt enthält, wird er durch Wasser in braune Krystallblättchen umgewandelt. Deshalb muss die Sublimatlösung oft erneuert und das fertige Produkt mit Alkohol ausgewaschen werden.

Das gelbe Quecksilberoxyd wird durch siedende Sublimatlösung alsbald in schwarzes Oxychlorid umgewandelt, welchem meistens Spuren eines weissen Körpers beigemengt sind. Wenn das Erhitzen nicht bis zur vollständigen Umwandlung fortgesetzt wird, so bildet sich noch ein gelber Körper, der wegen seines geringen specifischen Gewichts leicht abgeschlämmt werden kann. Dieser Körper ist $HgCl_2 \cdot 3HgO$ zusammengetzt.

Wenn gelbes Oxyd in der Kälte mit Quecksilberchloridlösung behandelt wird, so verbindet es sich mit diesem, ohne seine Farbe zu verändern. Bei Anwendung eines grossen, oft erneuten Ueberschusses von Sublimatlösung entsteht die Verbindung $HgCl_2 \cdot 6HgO$.

Etwas verschieden äussert sich die Einwirkung, wenn man mit einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung arbeitet.

Rothes Quecksilberoxyd wird durch lang andauerndes Kochen mit einer solchen Lösung in schwarzes, krystallinisches Oxychlorid $HgCl_2 \cdot 2HgO$ umgewandelt, bisweilen gemischt mit einem hellgelben Körper, welcher $2HgCl_2 \cdot HgO$ zu sein scheint.

Auch in der Kälte wird das rothe Oxyd bei lange dauernder Einwirkung in schwarzes Oxychlorid, gemischt mit etwas gelbem $HgCl_2 \cdot 3HgO$, übergeführt.

Aus überschüssigem Oxyd bilden sich bei sehr langer Berührung allmählich kleine, glänzende Krystalle, welche die Verbindung $2HgCl_2 \cdot HgO$ zu sein scheinen, aber noch mit andern Körpern vermischt sind. Bei mittleren Mischungsverhältnissen erhält man braune Körper von verschiedener Zusammensetzung.

Gelbes Quecksilberoxyd wird von alkoholischer Sublimatlösung in der Hitze in schwarzes Oxychlorid verwandelt, wobei häufig noch eine gelbe Verbindung auftritt. In der Kälte verwandelt sich das Oxyd, ohne sein Aussehen zu verändern, in $3HgCl_2 \cdot HgO$.

An diese von Roucher erhaltenen Resultate schliessen sich noch die einer Untersuchung von Millon (166). Nach diesen werden aus einer bei 15° gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid mit einer bei derselben Temperatur gesättigten Lösung von reinem Kaliumbicarbonat (frei von neutralem Salz) Oxychloride gefällt.

Wenn 1 Vol. der Bicarbonatlösung mit 6 bis 10 Vol. Sublimatlösung vermischt werden, so fällt ein ziegelrothes Pulver, welches, gleich nach der Entstehung von der Lösung getrennt, die Zusammensetzung $HgCl_2 \cdot 2HgO$ hat. Kali scheidet aus diesem Oxychlorid gelbes Quecksilberoxyd ab.

Wird 1 Vol. Kalisalzlösung mit 2 bis 4 Vol. Chloridlösung vermischt, so scheidet sich zunächst ein gelber Niederschlag aus, der aber bei längerem Stehenlassen lebhaft roth bis violett wird. Er erscheint dann krystallinisch und ist ebenfalls $HgCl_2 \cdot 2HgO$.

Wenn die Mischung von 1 Vol. Kalisalzlösung und 3 Vol. Sublimatlösung heftig mit dem Glasstab gerührt wird, so erscheint an den Stellen, wo die Wand

des Gefässes gerieben ist, ein schwarzer Niederschlag. Man giesst dann die Flüssigkeit aus dem Glase und macht in diesem eine neue Mischung. Der Niederschlag wird nach starkem Umrühren glänzend schwarz und schwer. Derselbe hat dann ebenfalls die Zusammensetzung $HgCl_2 \cdot 2HgO$, aber Kali scheidet aus demselben rothes Quecksilberoxyd ab.

Wenn gleiche Volumina beider Lösungen mit einander gemischt werden, so scheiden sich bei ruhigem Stehen goldglänzende Schuppen der Verbindung $HgCl_2 \cdot 3HgO$ aus, Kali scheidet daraus gelbes Oxyd aus.

Aus einer Mischung von 1 Vol. Chloridlösung mit 4 bis 6 Vol. Kalisalzlösung fällt nicht sofort ein Niederschlag aus; aber allmählich entwickelt sich Kohlensäure, und es bildet sich eine braune Krystallkruste der Verbindung $HgCl_2 \cdot 4HgO$. Dies Oxychlorid scheidet sich aus allen Lösungen ab, die von den vorhergehenden Oxychloriden abfiltrirt werden, ebenso wenn Sublimatlösung in der Wärme unvollständig durch Kalihydrat gefällt sind. Kali scheidet aus dieser Verbindung rothes Oxyd ab. Die übrigen Oxychloride verwandeln sich in dieses, wenn sie mit siedendem Wasser behandelt werden. Aus der wässrigen Lösung scheiden sich ausserdem beim Erkalten musivgoldartige Schuppen ab, welche dieselbe Zusammensetzung haben, aus denen Kali aber gelbes Oxyd fällt.

Neutrales Kalicarbonat fällt aus Quecksilberchloridlösung ohne Kohlensäureentwicklung sofort zunächst gelbes Oxyd. Da überschüssiges Alkalibicarbonat eine verdünnte Quecksilberchloridlösung nicht sofort fällt, so kann man diese Reaction benutzen, um neutrales Carbonat in Alkalibicarbonaten nachzuweisen.

Mercuriselenchlorid, $2HgSe \cdot HgCl_2$. Weisses Pulver, das man erhält, wenn man Selenwasserstoff durch Sublimatlösung leitet, bis der Niederschlag bräunlich zu werden beginnt, worauf man erhitzt. Man kann auch Sublimatlösung durch vorsichtigen Zusatz von Kaliumselenid oder von einer Lösung des Selens in Ammoniumsulfit fällen. Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung in beide Bestandtheile, wobei das Chlorid sublimirt und das Selenid in schönen Krystallen zurückbleibt. Es ist unlöslich in Mineralsäuren, ausser in Königswasser. Beim Erhitzen mit Natronlauge geht es in Mercurioxyselenid über [Uelsmann (163)].

Quecksilberchlorid-Phosphorpentachlorid, $3HgCl_2 \cdot 2PCl_5$, bildet sich beim Erhitzen von Quecksilber im Dampfe des Phosphorchlorids. Ebenso verhalten sich Mercuro- und Mercurichlorid (s. o. pag. 114). Bei Anwendung des ersteren entsteht noch Phosphortrichlorid. Durch Erhitzen von 3 Mol. Quecksilberchlorid und 2 Mol. Phosphorchlorid sublimirt die Verbindung in schönen, weissen Nadeln, die bei starkem Erhitzen wieder zerfallen, hygroskopisch sind und von Wasser zersetzt werden [Baudrimont (142)].

Quecksilberchlorür-Iridiumsesquichlorid, $3Hg_2Cl_2 \cdot Ir_2Cl_6$, hellockergelber Niederschlag aus Natrium-Iridiumchlorid- oder -sesquichlorid und Mercuronitrat (Claus).

Platin-Quecksilberoxychlorür, $PtCl_2 \cdot Hg_2Cl_2 \cdot 2HgO + 5H_2O$. Eine Lösung von Mercuronitrat bringt in Platinchloridlösung einen hellgelben, bald kastanienbraun werdenden Niederschlag hervor. Wenn man das Nitrat in kleinen Mengen zugiebt und den Niederschlag jedesmal von der Flüssigkeit trennt, so bleibt derselbe schliesslich gelb, hat aber dieselbe Zusammensetzung wie die braune Fällung. Durch Alkalien wird derselbe sofort schwarz [Commaille (134)].

Mercurichlorid-Kobaltchloridammoniak. Beim allmählichen Vermischen der erwärmten Lösung von Purpureokobaltchlorid (vergl. Bd. V, pag. 611) mit überschüssiger Quecksilber-

chloridlösung scheiden sich rothe Krystallnadeln ab [CLAUDET (168)], $6HgCl_2 \cdot Co_2Cl_6 \cdot 10NH_3$ oder $6HgCl_2 \cdot Co_2Cl_2(NH_3)_{10}Cl_4$, Chloropurpureokobaltichlorid-Mercurichlorid. Bei mässigem Erwärmen schmilzt das Salz zur blauen Flüssigkeit. dann entweichen Salmiak, Quecksilberchlorid, Quecksilber, und blaues Kobaltchlorür bleibt zurück. In heissem Wasser ist es wenig löslich, auch nur wenig in heisser Salzsäure und in Königswasser. Verdampft man mit letzterem zur Trockne, so wird der Rückstand blutroth und ist dann in Salzsäure mit grüner Farbe löslich. Heisse Salpetersäure löst den Körper, warme Oxalsäure löst sehr leicht, ebenso Ammoniak. Beim Kochen letzterer Lösung tritt Zersetzung ein unter Bildung eines dunklen Niederschlags, der auch durch Alkalien in der Lösung hervorgebracht wird [CARSTENJEN (169)].

Wenn die Lösungen des Purpureochlorids und des Quecksilberchlorids auf einmal vermischt werden, so bilden sich ausser dem genannten Salze noch zwei Hydrate, die durch Umkrystallisiren aus salpetersäurehaltigem Wasser getrennt werden können. Das schwerer lösliche Salz hat die Zusammensetzung $6HgCl_2 \cdot Co_2Cl_2(NH_3)_{10} \cdot Cl_4 + H_2O$ und bildet malvenrothe, glänzende, ziemlich leicht in Wasser und Säuren lösliche Prismen; das andere Salz, $6HgCl_2 \cdot Co_2Cl_2(NH_3)_{10}Cl_4 + 12H_2O$ bildet schön rothe, dünne, lange Nadeln, die sehr leicht in Wasser, Säuren und Ammoniak löslich sind (CARSTENJEN).

Das Luteokobaltichlorid-Mercurichlorid, $6HgCl_2 \cdot Co_2Cl_2(NH_3)_{10}Cl_4$, wird durch Quecksilberchlorid aus Luteokobaltichlorojodat, $Co_2(NH_3)_{12}Cl_4J_4O_{11}$, als gelber Niederschlag gefällt [KROK (170)].

Wendet man bei der Darstellung des Purpureosalzes statt des Purpureokobaltchlorids den durch Oxydation ammoniakalischer Kobaltlösung gebildeten Niederschlag an, indem man dessen Lösung nach und nach in Quecksilberchloridlösung bringt, so scheidet sich Purpureosalz aus, das von der gelben Lösung zu filtriren ist. Nach längerem Stehen scheidet sich aus dem Filtrat das gewässerte Luteosalz, $4HgCl_2 \cdot Co_2(NH_3)_{12}Cl_6 + H_2O$ aus. Dasselbe bildet kleine, blassrothgelbe, sechsseitige Prismen, welche beim Erhitzen schmelzen und das Wasser unter Zersetzung abgeben. In heissem Wasser ist das Salz löslich, unlöslich in Salzsäure, sowie in Alkohol.

Aus der Mutterlauge dieses Salzes scheidet sich das Hydrat, $4HgCl_2 \cdot Co_2Cl_6(NH_3)_{12} + 6H_2O$, aus. Dasselbe bildet gelbe, stark glänzende Prismen, welche schon in kaltem Wasser leicht löslich sind (CARSTENJEN).

Nach JÖRGENSEN (171) sind die von CARSTENJEN dargestellten Salze Gemenge; es existiren nur die beiden Salze, $2HgCl_2 \cdot Co_2(NH_3)_{12}Cl_6$ und $6HgCl_2 \cdot Co_2(NH_3)_{12}Cl_6 + 2H_2O$, welche auf Zusatz der entsprechenden Mengen Quecksilberchlorid zu der schwach salzsauren Lösung des Luteokobaltchlorids ausfallen. Ersteres ist ein orangefarbener, krystallinischer Niederschlag, letzteres bildet gelbe, glänzende Nadeln. Bei Anwendung von 4 Mol. $HgCl_2$ entsteht auch das letztere Salz, indem Luteokobaltchlorid in Lösung bleibt.

Sulfatoroseokobaltchlorid-Mercurichlorid, $Co_2(SO_4)_2(NH_3)_{10}Cl_2 \cdot 2HgCl_2 + 6H_2O$. In der Lösung des Roseokobaltchlorosulfat-Ammoniumsulfats,

$$Co_2(NH_3)_{10}Cl \cdot SO_4 \cdot HSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$$

(welches aus Luteokobaltjodsulfat und Ammoniumsulfat entsteht), wird nach KROK ein ziegelrother, aus heissem Wasser in hellrothen Prismen krystallisirender Niederschlag von obiger Zusammensetzung gefällt.

Das Luteokobaltchloridsulfat-Mercurichlorid, $Co_2(NH_3)_{12}(SO_4)_2Cl_2 \cdot 2HgCl_2$, wird durch Quecksilberchlorid aus Luteokobaltchloridsulfat, $Co_2(NH_3)_{12}(SO_4)_2Cl_2$, gefällt. Die gelben Krystalle sind in warmem Wasser wenig löslich (KROK).

Nitritopurpureokobaltchlorid-Mercurichlorid, $4HgCl_2 \cdot Co_2(NO_2)_2(NH_3)_{10}Cl_4 + 2H_2O$, fällt auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu einer Lösung von Xanthokobaltchlorid (Nitritopurpureokobaltchlorid) in Form gelber, glänzender Krystallschuppen, die in heissem Wasser schwer löslich sind [GIBBS und GENTH (172)].

Nitratopurpureokobaltchlorid-Mercurichlorid, $2HgCl_2 \cdot C_2(NO_3)_2(NH_3)_{10}Cl_4$, scharlachrothe Prismen, die durch Natrium-Quecksilberchlorid und Chlornatrium aus Nitratokobaltchlorid gefällt werden (JÖRGENSEN).

Aus dem Nitratoroseokobaltnitrat, $Co_2(NH_3)_{10}(N_2O)_2(NO_3)_6$, wird durch Zusatz von

Quecksilberchlorid und etwas Salzsäure das ziegelrothe Salz, $3HgCl_2 \cdot Co_2(NH_3)_{10}Cl_2(NO_2)_2$, gefällt (GIBBS und GENTH).

Quecksilberbromür, Mercurobromid, Hg_2Br_2, sublimirt, wenn man Quecksilberbromid mit Quecksilber erhitzt, ferner wenn man Mercuronitratlösung mit Bromkalium fällt, nach STROMANN (Ber. 20, pag. 2818) auch, wenn man Mercuronitrat mit überschüssigem Brom schüttelt, wobei Mercurinitrat entsteht. Das sublimirte Präparat bildet eine faserige Masse von langen Nadeln, die in der Hitze gelb, kalt weiss sind, das gefällte stellt ein weisses Pulver dar (LÖWIG, BALARD). Das Bromid hat das Vol.-Gew. 7·307, schmilzt beim Erhitzen und verdampft bei schwacher Rothglut ohne Zersetzung. Die Dampfdichte ist nach MITSCHERLICH 10·14. Phosphor zersetzt das Bromür beim Erhitzen in Bromphosphor und Quecksilberphosphid. Wässriges Ammoniak scheidet ein graues Pulver ab, welches metallisches Quecksilber enthält und beim Erhitzen in Ammoniak, Quecksilber, Mercuro- und Mercuribromid zerfällt [RAMMELSBERG (174)]. Kalilauge scheidet Quecksilberoxydul ab. Chlor- oder Bromammoniumlösung zerlegt die Körper in Quecksilber und sich auflösendes Quecksilberbromid (LÖWIG).

Quecksilberbromid, Mercuribromid, $HgBr_2$, wird durch direkte Vereinigung der Elemente unter Wärmeentwicklung (52·8 Cal.) gebildet. Oder man löst Quecksilberoxyd in wässriger Bromwasserstoffsäure. Die Säure muss im Ueberschuss sein, da sich sonst Oxybromide bilden. Nach LÖWIG (175) sublimirt es beim Erhitzen eines Gemisches von Mercurisulfat und Bromkalium. In diesem Falle kann aber das Sublimat Quecksilberbromür enthalten. Beim Abdampfen eines Lösungsgemisches von Mercurinitrat und Bromkalium krystallisirt zuerst Quecksilberbromid aus, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann (LÖWIG). Das trockne Bromid hat das Vol.-Gew. 5·92 (KARSTEN), 5·73 bis 5·75 [CLARKE (176)]. Es schmilzt bei etwa 222° und sublimirt dann; die Dampfdichte ist nach MITSCHERLICH 12·16. Es löst sich in 94 Thln. Wasser von 9° [LASSAIGNE (173)] und in 4 bis 5 Thln. kochendem Wasser. Alkohol und Aether lösen es reichlich. Die wässrige Lösung zersetzt sich im Licht unter Abscheidung von Quecksilberbromür. Phosphor, Arsen, Antimon zersetzen das Bromid in der Hitze. Aus der Lösung scheiden Quecksilber, Kupfer, auch eine Lösung von Kupferbromür in Bromwasserstoffsäure Quecksilberbromür ab [LÖWIG (175)]. Ebenso wirkt Schwefelwasserstoff in geringer Menge reducirend; durch einen Ueberschuss wird schwarzes Quecksilbersulfid gefällt. Schwefelsäure macht Brom frei nach BALARD, wirkt nicht zersetzend nach ROSE. Unterchlorige Säure verwandelt das Bromid in Chlorid und Mercuribromat (BALARD); Natriumhypochlorit dagegen fällt Quecksilberoxychlorid aus (RAMMELSBERG). Das Bromid bildet mit vielen Metallbromiden Doppelverbindungen.

Mercurioxybromid. In einer siedenden Lösung von Quecksilberbromid löst sich Quecksilberoxyd auf. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Oxybromid, $HgBr_2 \cdot 3HgO$, ab. Es entsteht auch durch unvollständige Einwirkung von Kalihydrat auf Quecksilberbromidlösung und Erhitzen der Flüssigkeit. Es bildet nach LÖWIG ein citronengelbes Krystallmehl, welches durch die Wärme in Sauerstoff, sublimirendes Mercuri- und Mercurobromid und zurückbleibendes Oxyd zersetzt wird. Es wird durch Kali in Quecksilberoxyd umgewandelt. Es löst sich nicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Eine isomere dunkelbraune Modification hat RAMMELSBERG (174) durch Fällen von Quecksilberbromidlösung mit Natriumcarbonat erhalten. Dieselbe verändert in kochender Kalilauge die Farbe nicht und ist in Weingeist nicht löslich.

Mercurisulfobromid, $HgBr_2 \cdot 2HgS$. Wie beim Chlorid, erzeugt eine ungenügende Menge Schwefelwasserstoff mit Quecksilberbromid diese Doppelverbindung als weissen Niederschlag, der beim Trocknen gelblich wird. Dieselbe entsteht auch durch Digestion von frisch gefälltem, schwarzem Quecksilbersulfid mit Quecksilberbromidlösung und wird aus der Lösung von Quecksilbersulfid in Mercuriacetatlösung durch Bromwasserstoff oder Alkalibromid gefällt. Der Körper zerfällt beim Erhitzen in Quecksilberbromid und Zinnober; wird durch Salpetersäure und Schwefelsäure auch in der Hitze nicht gelöst. Nach PALM entsteht durch Kochen von Zinnober mit Quecksilberbromidlösung ein rothes, amorphes Quecksilbersulfobromid.

Quecksilberbromid-Bromwasserstoff. Quecksilberbromid löst sich in wässriger Bromwasserstoffsäure. Eine bei 40° damit gesättigte Säure von 1·18 Vol.-Gew. enthält auf 1 Mol. BrH 1 Mol. Bromid. Beim Verdünnen mit Wasser oder beim Erhitzen fällt letzteres zur Hälfte aus, so dass die Lösung $HgBr_2 \cdot 2HBr$ enthält. Auch wässrige Jod- und Chlorwasserstoffsäure lösen Quecksilberbromid in molekularem Verhältniss (LÖWIG).

Ammonium-Quecksilberbromid. In Bromammonium löst sich Quecksilberbromid leicht auf. Alkalicarbonate fällen aus der Lösung Mercuriammoniumbromid, NH_2HgBr.

Kalium-Quecksilberbromid. Das Salz, $HgBr_2 \cdot KBr$, ensteht durch Verdunstung der Lösung von Quecksilberbromid in Bromkaliumlösung in platten, rhombischen Säulen (LÖWIG); nach v. BONSDORFF (177) als Hydrat in gelben Oktaëdern. Grössere Mengen scheiden daraus die Hälfte Quecksilberbromid ab.

Ein Doppelsalz, $HgBr_2 \cdot 2KBr$ (?), entsteht nach v. BONSDORFF durch Verdunstung der Lösung entsprechender Mengen des vorhergehenden Salzes in Bromkalium in Form luftbeständiger Prismen.

Natrium-Quecksilberbromid bildet theils Nadeln, theils rhombische Prismen; zerfliesslich (BONSDORFF).

Barium-Quecksilberbromid bildet sehr glänzende, zerfliessliche Prismen.

Strontium-Quecksilberbromid. Eine Lösung von Bromstrontium in der doppelten Menge Wasser löst bei 50° auf 1 Mol. 3 Mol. Quecksilberbromid auf. Beim Erkalten scheidet sich 1 Mol. $HgBr_2$ ab, und beim Verdunsten des Filtrats scheiden sich kleine Krystalle des Salzes, $2HgBr_2 \cdot SrBr_2$ ab. Werden diese mit Wasser übergossen, so bleibt Quecksilberbromid zurück, und in Lösung befindet sich das sehr lösliche Salz, $HgBr_2 \cdot SrBr_2$ [LÖWIG (175)].

Calcium-Quecksilberbromid bildet luftbeständige, glänzende Tetraëder und Oktaëder, die durch Wasser zersetzt werden, aber beim Erwärmen sich völlig in Wasser lösen und beim Erkalten wieder krystallisiren. Bei weiterem Verdunsten krystallisiren kleine, sehr zerfliessliche Nadeln, die anscheinend weniger Quecksilberbromid enthalten als das oktaëdrische Salz (v. BONSDORFF).

Magnesium-Quecksilberbromid. Aus der entsprechenden Lösung krystallisiren zunächst luftbeständige, dünne Blätter des Salzes, $2HgBr_2 \cdot MgBr_2$, dann sehr zerfliessliche Krystalle, wahrscheinlich $HgBr_2 \cdot MgBr_2$.

Mangano-Quecksilberbromid bildet zerfliessliche, hellrothe Säulen (v. BONSDORFF).

Ferro-Queksilberbromid zerfliessliche, gelbe Säulen.

Zink-Quecksilberbromid Säulen, die in trockner Luft beständig sind, in feuchter zerfliessen (v. BONSDORFF).

Quecksilberbromür-Iridiumsesquichlorid, $3Hg_2Br_2 \cdot Ir_2Br_6$, hellgelber

Niederschlag, welcher Mercuronitrat in Kalium-Iridiumbromid- oder -sesquibromidlösung erzeugt (BIRNBAUM).

Quecksilberjodür, Hg_2J_2. Man reibt äquimoleculare Mengen der Bestandtheile zusammen, am besten in Gegenwart von Weingeist, welcher etwa gebildetes Quecksilberjodid auflöst. Man kann das Jod durch die entsprechende Menge Quecksilberjodid ersetzen. Auf nassem Wege erhält man das Jodür durch Fällen einer Mercurosalzlösung mit Jodkaliumlösung. Das Nitrat liefert leicht ein jodhaltiges Quecksilberjodür; besser eignet sich dazu das Acetat, welches man nach LEFORT (178) in einer Lösung von Natriumpyrophosphat auflösen soll. Auch Quecksilberchlorür kann man durch die äquivalente Menge Jodkalium umsetzen. Nach STROMANN bildet es sich auch durch Erhitzen von Mercuronitratlösung mit überschüssigem Jod, wobei sich beim Erkalten der Flüssigkeit das Jodür in glänzenden tetragonalen Blättchen ausscheidet; dabei ist Mercurinitrat entstanden:

$$2Hg_2(NO_3)_2 + J_2 = Hg_2J_2 + 2Hg(NO_3)_2.$$

Bei allen Verfahren empfiehlt es sich, das Licht auszuschliessen.

Nach YVON (180) erhält man dasselbe krystallisirt, wenn man einen Glaskolben, in dessen Innerem ein das Jod enthaltendes Röhrchen aufgehängt ist, und welcher überschüssiges Quecksilber enthält, auf dem Sandbade erhitzt.

Das Quecksilberjodür ist ein grünlich-gelbes Pulver vom Vol.-Gew. 7·6 bis 7·7; nach DESCLOIZEAUX (179) bildet es gelbe tetragonale Krystalle. Es ist sehr wenig löslich in Wasser (1:2400), völlig unlöslich in Alkohol. Es zersetzt sich leicht unter dem Einfluss der Wärme. Gegen Lichteinwirkungen ist es so empfindlich wie Chlorsilber, wobei es wahrscheinlich in Quecksilber und Quecksilberjodürjodid zerfällt. Bei 70° wird es roth, bei 220° granatroth, schmilzt bei 290° zu einer schwarzen Flüssigkeit und siedet bei 310°. Bei schwachem Erhitzen giebt es ein Sublimat von metallischem Quecksilber und Quecksilberjodidjodür [YVON (180)]. Heisse, concentrirte Salpetersäure führt es in Quecksilberjodid und Mercurinitrat über, welche Körper beim Erkalten als Doppelsalz krystallisiren.

Die Bildungswärme des Quecksilberjodürs beträgt, wenn Quecksilber flüssig und Jod gasförmig ist, + 58·4 Cal., wenn Jod fest ist, + 47·6 Cal.

Das Quecksilberjodür, *Hydrargyrum jodatum flavum*, findet als Antisyphiliticum therapeutische Anwendung. Da das Quecksilberjodid ein heftiges Gift ist, so muss es frei von diesem sein; Weingeist darf also nichts daraus auflösen.

Quecksilberjodürjodid, $Hg_2J_2 \cdot 2HgJ_2$, entsteht nach BOULLAY (187), wenn man eine Lösung von Mercuronitrat mit einer jodhaltigen Jodkaliumlösung fällt. Der Niederschlag ist erst roth, wird dann bald gelb. Ein Ueberschuss von Jod und Jodkalium ist zu vermeiden, weil sonst Quecksilberjodid entsteht. Derselbe Körper bildet sich, wenn man das aus einer Mercuronitratlösung gefällte Jodür längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung lässt. Auch durch Zusammenreiben von 3 Mol. Quecksilberjodid mit 1 At. Quecksilber lässt es sich darstellen.

Das Quecksilberjodürjodid ist ein gelbes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen wird es roth, schmilzt dann und lässt sich unzersetzt sublimiren. Durch Einwirkung das Lichtes wird es schwarz, dann grünlich.

Quecksilberjodid, HgJ_2, existirt in zwei Varietäten, einer rothen und einer gelben. Es entsteht durch Zusammenreiben von 1 At. Quecksilber und 1 Mol. Jod. Da sich hierbei immer etwas Jod verflüchtigt, so wird sich auch etwas Jodür bilden [MOHR (182)]. Auf nassem Wege erhält man es durch doppelte Zersetzung einer Mercurisalzlösung (Sublimat) mit Jodkalium oder Eisenjodür

oder auch Jodwasserstoffsäure, nach SIEVERS (Ber. 21, pag. 651) auch durch Einwirkung von Jod auf Mercurinitrat. Nach RAMMELSBERG (183) entsteht es neben Mercurijodat, wenn man Quecksilberoxyd mit Jod in Gegenwart von heissem Wasser behandelt.

Das so dargestellte Jodid bildet eine prachtvoll rothe krystallinische Masse. Die Krystalle sind quadratische Prismen vom Vol.-Gew. 6·3. Das Jodid schmilzt nach KÖHLER (184) bei 253° zu einer gelben Flüssigkeit. Nach dem Erstarren bleibt die Masse zunächst gelb und geht dann plötzlich in die rothe Modification über. Nach RODWELL und ELDER (185) wird das Jodid bei 126° gelb. Der Siedepunkt wird von CARNELLEY und WILLIAMS (186) zu 339—359° angegeben.

Es sublimirt dann zu rhomboïdalen Platten von gelber Farbe. Das Jodid also dimorph. Die gelben Krystalle gehen allmählich unter Wärmeentwicklung wieder in die rothe Form über [WEBER (187)]. Dieser Uebergang tritt sehr rasch in Folge von Reibung ein. Nach RODWELL und ELDER (189) beträgt das Volum-Gewicht des rothen Jodids bei 126° 6·776, das des gelben bei derselben Temperatur 6·225. Unterhalb und oberhalb dieser Temperatur ist die Ausdehnung regelmässig. Das Volum-Gewicht des Dampfes ist von MITSCHERLICH zu 15·6 bis 16·2 bestimmt worden.

Das Quecksilberjodid ist in Wasser wenig löslich (1:150 nach WURTZ); nach BOURGOIN löst ein Liter Wasser von 17·5° nur 0·0403 Grm. Jodid. Es ist leicht löslich in Alkohol (1 Liter absoluter Alkohol löst 11·86 Grm.) und in Alkalijodidlösungen. Nach KÖHLER (144) erhält man die schönsten, rothen Krystalle aus einer Lösung des Jodids in heisser, concentrirte Salzsäure. Wie MEHN angiebt (Pharm. Journ. 3, pag. 327) ist das Jodid in Fetten und Kohlenwasserstoffen etwas löslich.

Chlor zersetzt es in Gegenwart von Wasser zu Quecksilberchlorid und Chlorjod. Die meisten Metalle zersetzen das Jodid. Mit Zink entstehen Zinkjodid und Zinkamalgam. Eisen bildet neben löslichem Eisenjodür Quecksilberjodür, dann metallisches Quecksilber. Cadmium giebt ein Quecksilbercadmiumdoppeljodid, Zinn Quecksilber- und Zinnjodür, sowie Zinnamalgam. Wismuth und Antimon vereinigen sich mit dem Jod. Blei, Silber, Kupfer bilden Quecksilberjodür und Amalgame. Mit Ammoniak bildet es zunächst weisses Jodmercuri-Ammoniumjodid, dann entsteht ein braunes Pulver von Oxydimercuriammoniumjodid, und aus der Flüssigkeit scheiden sich weisse Flocken von Jodmercuri-Ammoniumjodid, $NH_3(HgJ)J$, ab. Die Alkalien bilden Quecksilberoxyd und Quecksilberdoppeljodide. Zinnchlorür reducirt folgeweise zu Quecksilberjodürjodid, Jodür und metallischem Quecksilber. Mit Chlorsilber entsteht eine gelbe Verbindung, vielleicht $HgJ_2 \cdot 2AgJ$ [LEA (188)].

Die Bildungswärme des rothen Quecksilberjodids ist + 44·8 für gasförmiges Jod, + 34·0 Cal. für festes Jod, die des gelben Jodids 41·8 Cal. für gasförmiges Jod, + 31·0 Cal. für festes Jod.

Das durch Fällung bereitete Quecksilberjodid findet als *Hydrargyrum bijodatum rubrum* arzneiliche Anwendung.

Quecksilberjodid-Jodwasserstoff, Wasserstoffjodmercurat. Concentrirte, wässrige Jodwasserstoffsäure löst Quecksilberjodid in der Wärme reichlich auf. Beim Erkalten krystallisirt zunächst Quecksilberjodid aus, dann bilden sich gelbe Krystallnadeln, welche nach BOULLAY (181) die Zusammensetzung $2HgJ_2 \cdot 3JH$ oder $H_3Hg_2J_7$, nach GMELIN diejenige $HgJ_2 \cdot JH$ oder $HHgJ_3$ haben. Letztere Formel entspricht einer Anzahl von Quecksilberdoppeljodiden oder Jod-

mercuraten. Durch Wasser werden die Krystalle in Quecksilberjodid und Jodwasserstoff zerlegt.

Quecksilberperjodid, HgJ_6. Wenn man Quecksilberjodid zu einer 50° warmen, alkoholischen Lösung von Kaliumtrijodid setzt und dann Wasser hinzufügt, so scheidet sich das Perjodid in Form kleiner, brauner, rhombischer Tafeln aus. Grössere Krystalle entstehen, wenn man beide Lösungen heiss mischt und langsam erkalten lässt; dieselben sind dann aber mit rothem und gelbem Jodid verunreinigt. Das Perjodid wird von Alkohol sogleich, von Wasser allmählich unter Bildung von rothem Quecksilberjodid zersetzt [Jörgensen (190)].

Ein Quecksilberperjodid, HgJ_4, welches nach Hunt (191) durch Fällen einer Sublimatlösung mit einer Lösung von Jod in Jodkalium als rothbraunes Pulver entsteht, ist nach Gmelin ein Gemisch.

Das Quecksilberjodid bildet mit verschiedenen Metalljodiden Doppelverbindungen, sogen. Jodmercurate. Dieselben sind besonders von Boullay untersucht worden (181).

Ammoniumquecksilberjodid, Ammoniumjodmercurat. Eine Lösung von Quecksilberjodid in einer heissen Lösung von Jodammonium lässt beim Erkalten zunächst Quecksilberjodid, dann das Doppelsalz, $HgJ_2 \cdot NH_4J + H_2O$, in gelben Nadeln ausfallen. Dieselben verlieren im Vacuum ihr Krystallwasser und werden orange. Eeim Erhitzen schmelzen sie zu einer rothbraunen, wasserfreien Masse, die allmählich zu rothem Quecksilberjodid wird. Wasser zersetzt die Verbindung unter Abscheidung von rothem Jodid. Beim Verdampfen der Lösung krystallisirt aber wieder Doppeljodid aus und Jodammonium bleibt in der Mutterlauge.

Kaliumquecksilberperjodid, $2(2HgJ_2 \cdot KJ) + 3H_2O$. Eine concentrirte Lösung von Jodkalium löst in der Hitze auf 2 Mol. KJ 3 Mol. Quecksilberjodid auf. Beim Erkalten derselben scheidet sich aber zunächst 1 Mol. HgJ_2 aus; dann krystallisirt die Verbindung $2(HgJ_2 \cdot KJ) + 3H_2O$ in gelben Prismen aus. Dieselbe Verbindung entsteht ferner durch Einwirkung von Quecksilberjodid auf wässrige oder alkoholische Kalilauge oder Kaliumcarbonat, durch Einwirkung von Jodkalium auf die Quecksilberoxyde; sowie von Quecksilberchlorid auf Jodkalium. Die Krystalle werden durch Wasser zersetzt, indem sich die Hälfte des Quecksilberjodids ausscheidet. Durch Verdampfen der Lösung erhält man eine Salzmasse von der Zusammensetzung $HgJ_2 \cdot 2KJ$, die aber wahrscheinlich ein Gemisch von Jodkalium und dem ursprünglichen Doppelsalz ist. Das Doppeljodid wird von concentrirter Essigsäure, welche weder Jodkalium noch Quecksilberjodid für sich auflöst, ohne Zersetzung gelöst.

Natriumquecksilberjodid entsteht in ähnlicher Weise wie die Kaliumverbindung. Nach Ausscheidung von 1 Mol. Quecksilberjodid liefert die Lösung beim Verdampfen eine gelbe Masse von der Zusammensetzung $HgJ_2 \cdot NaJ$. Das Salz ist zerfliesslich und nur schwierig krystallinisch zu erhalten [v. Bonsdorff (192)].

Bariumquecksilberjodid. Die Lösung von 1 Mol. Jodbarium vermag 3 Mol. Quecksilberjodid aufzulösen. Beim Erkalten scheidet sich wiederum erst Quecksilberjodid aus, dann das Salz, $2HgJ \cdot BaJ$. Wasser zersetzt dasselbe unter Abscheidung von Quecksilberjodid.

Dieselben Eigenschaften zeigen die Doppeljodide mit Strontium, Calcium und Magnesium (Boullay).

Cadmiumquecksilberjodid. Die Lösung von 1 Mol. CdJ_2 löst in der Wärme etwa 2 Mol. HgJ_2. Beim Erkalten erhält man Quecksilberjodid und

gelbe, sehr zerfliessliche Prismen $HgJ_2 \cdot CdJ_2$ [BERTHEMOT (193)]. CLARKE und KEBLER (Chem. News 48, pag. 297) haben auf diese Weise das goldgelbe Doppelsalz $3HgJ_2 \cdot CdJ_2$ erhalten.

Eisenquecksilberjodid entsteht in ähnlicher Weise. Das Salz ist leicht veränderlich, seine Lösung muss im Vacuum concentrirt werden.

Kupferjodürquecksilberjodid, $2HgJ_2 \cdot Cu_2J_2$, entsteht, wenn eine mit schwefliger Säure gesättigte Lösung von Kupfervitriol mit einer Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium versetzt wird. Es fällt ein zinnoberrother, krystallinischer Niederschlag aus, der in heisser Salzsäure löslich ist, bei 70° braun wird und bei 150° Zersetzung erleidet [MEUSEL (194), PH. HESS (195)].

Quecksilberoxyjodid, $3HgO \cdot HgJ_2$, entsteht durch Digestion von Quecksilberjodid mit verdünnter Kalilauge als gelbbraunes Pulver. Besser gelingt die Darstellung durch Zusammenschmelzen von 3 Mol. Quecksilberoxyd und 1 Mol. Quecksilberjodid. Bei 120° absorbirt dasselbe Ammoniak und bildet $NH_2HgJ \cdot NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg \cdot O \cdot Hg)J$ [RAMMELSBERG (196)].

Quecksilbersulfojodid, $HgS \cdot HgJ_2$, bildet sich bei der Zersetzung von Quecksilberjodid mit Schwefelwasserstoff. Gelbes, leichtes Pulver, welches beim Erhitzen in Jodid und Sulfid zerfällt. Der Körper entsteht ferner, wenn eine Lösung von Quecksilberoxyjodid in Salzsäure mit wenig Schwefelwasserstoff behandelt wird [RAMMELSBERG (197)].

Mercurijodidchlorid. Quecksilberjodid löst sich in heisser Sublimatlösung auf. Beim Erkalten krystallisiren weisse, gezackte Blättchen der Verbindung $HgJ_2 \cdot 2HgCl_2$ aus, aus deren wässriger Lösung mit Salmiak und kohlensaurem Natrium weisser Präcipitat ausgeschieden wird, während Jodnatrium in Lösung bleibt [LIEBIG (198)].

Durch Erhitzen von Quecksilberchlorür, überschüssigem Jod und vielem Wasser, bis keine Joddämpfe mehr entweichen, erhielt SELMI (202) eine durch Chlorjod gefärbte Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten kleine, gelbe, bald roth werdende Krystalle absetzten, die wahrscheinlich $HgJ_2 \cdot 2HgCl_2$ zusammengesetzt sind [RIEGEL (203)].

Nach BOULLAY (181) giebt die mit Quecksilberjodid heiss gesättigte Sublimatlösung beim Erkalten das gelbe Salz, $HgJ_2 \cdot HgCl_2$, welches sich bald zersetzt, indem es die rothe Farbe des Quecksilberjodids annimmt.

Nach KÖHLER (199) wird diese Verbindung durch Erhitzen von Quecksilberjodid, Sublimat und Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 140—160° erhalten. Dieselbe bildet eine gelbe Krystallmasse, welche nach einiger Zeit roth wird. Die rothe Modification krystallisirt tetragonal, die gelbe rhombisch. Der Körper wird bei 125° citronengelb, schmilzt bei 153° und erstarrt bei 146°. In heissem Wasser löst derselbe sich schwierig und unter Zersetzung, leichter in Alkohol. Aus der Lösung in verdünnter Salzsäure wird durch Schwefelwasserstoff die Verbindung Hg_2SClJ gefällt.

Quecksilberbromojodid, $HgBrJ$ oder $HgBr_2 \cdot HgJ_2$, entsteht nach OPPENHEIM (200), wenn man ein Gemenge von Quecksilberbromid und -jodid aus Aether oder Aceton krystallisiren lässt. Ferner bildet es sich bei der Einwirkung eines Alkyljodids auf in Aceton gelöstes Quecksilberbromid. Gelbe, durchsichtige Prismen vom Schmp. 229°, Siedep. über 360°.

Quecksilberjodid-Eisenjodür krystallisirt in gelbbraunen, leicht oxydirbaren Säulen beim Verdunsten der gesättigten Lösung von Quecksilberjodid in Eisenjodürlösung im Vacuum (v. BONSDORFF).

Kupferjodidammoniak-Quecksilberjodid, $2HgJ_2 \cdot CuJ_2 \cdot 4NH_3$. Man schüttelt die Lösung des Kupferperjodids mit Quecksilber und versetzt die von Quecksilberjodür abfiltrirte, grüne Flüssigkeit mit weingeistigem Ammoniak, worauf dieselbe sich blau färbt und grüne Krystalie ausscheidet, die mit alkoholischem Ammoniak rasch zu waschen und vor Licht geschützt zu trocknen sind. Dasselbe Salz entsteht beim Vermischen von Kaliumquecksilberjodidlösung mit schwefelsaurem Kupferoxydammoniak. Das Salz verliert bei 135° allmählich alles Ammoniak und Quecksilberjodid, während Kupferjodür zurückbleibt. Durch längere Behandlung mit Wasser oder mit verdünnten Säuren wird das Salz zersetzt [JÖRGENSEN (190)].

Ein anderes Doppelsalz, $HgJ_2 \cdot CuJ_2 \cdot 4NH_3$, entsteht auf Zusatz von Quecksilber zu den mit Alkohol übergossenen, braunen Krystallen, $CuJ_2 \cdot 4NH_3 \cdot J_2$. Die blaue Krystallmasse wird aus alkoholischem Ammoniak umkrystallisirt. Auch aus den warmen Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak und Kaliumquecksilberjodid bei langsamem Erkalten scheidet sich dies Salz in blauen Prismen aus. Das Salz zersetzt sich beim Erwärmen auf 135°, ferner auch mit Wasser und Säuren (JÖRGENSEN).

Quecksilberfluorür, Hg_2Fl_2, wurde von BERZELIUS (204) durch Einwirkung von Fluornatrium auf Quecksilberfluorid dargestellt, wobei das Quecksilberfluorür sublimirt (?). Nach FINKENER (205) entsteht dasselbe, wenn man zu einer Lösung von Silberfluorid frisch gefälltes Quecksilberchlorür setzt, wobei sich unlösliches Chlorsilber bildet und das Quecksilberfluorür in Lösung geht. Oder man behandelt Mercurocarbonat direkt mit wässriger Flusssäure. Beim Eindampfen der, überschüssige Flusssäure enthaltenden, Lösung erhält man weniger schöne Krystalle, als aus der vorigen.

Das Quecksilberfluorür bildet gelbliche, dem regulären System angehörende Krystalle, welche sich in verdünnter Salpetersäure lösen. Beim Lösen in Wasser zersetzt sich das Fluorür theilweise in Quecksilberoxydul und Fluorwasserstoff. Bis 200° lässt es sich erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden; in höherer Temperatur zerfällt es, indem Quecksilber sublimirt. Kalilauge fällt aus der Lösung Quecksilberoxydul. Mit Ammoniak erfolgt ein Niederschlag, der anfangs schwarz, dann grau ist und metallisches Quecksilber enthält. Aus dem Filtrat scheidet sich ein weisser, Fluor, Quecksilber und Ammoniak enthaltender Niederschlag ab (s. später). Trockenes Fluorür absorbirt Ammoniakgas, indem ein braunes Mercuroammoniumfluorid entsteht.

Quecksilberfluorid, $HgFl_2$. Wenn man nach FREMY (206) Quecksilberoxyd mit Fluorwasserstoffsäure behandelt, so tritt Lösung ein, dann scheidet sich ein orangegelbes Oxyfluorid, $HgO \cdot HgFl_2 + H_2O$ aus, welches von Wasser leicht in Oxyd und Fluorwasserstoff zersetzt wird. Bei fortgesetzter Einwirkung eines Ueberschusses von Flusssäure erhält man aus der Lösung farblose Krystalle des Hydrats $HgFl_2 + 2H_2O$. Dieses Salz wird durch Wasser, sowie durch Einwirkung des Lichts zerlegt in ein Oxyfluorid und Fluorwasserstoff; es ist nur in Gegenwart von Flusssäure beständig. Beim Eindampfen der Lösung von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in wässriger Flusssäure erhält man nach FINKENER (207) das gelbe Oxyfluorid. Beim Entwässern des Fluorids bildet sich unter Entweichen von Wasser und Flussäure ebenfalls Oxyfluorid. BERZELIUS hielt das gelbe Oxyfluorid, welches entsteht, wenn man Quecksilberoxyd mit Flusssäure übergiesst, irrthümlich für das Fluorid. Wird das Oxyfluorid wiederholt mit concentrirter (50 proc.) Flusssäure übergossen, so verwandelt es sich fast plötz-

lich in das weisse Fluorid, $HgFl_2 + 2H_2O$ [FINKENER (208)]. Ammoniak fällt aus der Lösung des Fluorids ein Mercurammoniumoxyfluorid.

Quecksilbersulfofluorid, $HgS \cdot HgFl_2$, entsteht nach ROSE (209), wenn man in die fluorwasserstoffsaure Lösung des Quecksilberfluorids Schwefelwasserstoff leitet, ohne die völlige Umwandlung des Fluorids in Sulfid herbeizuführen. Es bildet sich ein weisser Niederschlag, der durch heisses Wasser in Quecksilbersulfid und -fluorid zerlegt wird, wobei eine geringe Menge Quecksilberoxyfluorid entsteht.

Mercurosiliciumfluorid. Frisch gefälltes Quecksilberoxydul geht bei Digestion mit Kieselflusssäure in ein gelbes Pulver über; ein Theil löst sich in der Flüssigkeit, aus welcher beim Eindampfen kleine Krystalle erfolgen [BERZELIUS (258)]. Nach FINKENER (259) erhält man das Silicium-Quecksilberfluorür durch Auflösen von Mercurocarbonat in Kieselflusssäure und Abdampfen der Lösung in wasserhellen, prismatischen Krystallen von der Zusammensetzung $Hg_2SiFl_6 + 2H_2O$.

Mercurisiliciumfluorid. Nach BERZELIUS giebt die Lösung von Quecksilberoxyd in Kieselflusssäure beim Verdampfen gelbliche, nadelförmige Krystalle des neutralen Salzes, welches durch Wasser in ein gelbes, unlösliches, basisches und in ein lösliches, saures Salz zerfällt. FINKENER fand, dass die Krystalle ein wasserhaltiges, basisches Siliciumfluorid sind, nach der Formel $HgSiFl_6 \cdot HgO + 3H_2O$ zusammengesetzt. Sie werden durch Wasser in ein noch oxydreicheres und ein lösliches saures Salz zersetzt.

Wenn die Lösung von Quecksilberoxyd in Kieselflusssäure so weit concentrirt wird, bis das vorige Salz sich auszuscheiden beginnt, so bilden sich bei längerem Stehen, wobei die Temperatur von 15° nicht überschritten werden soll, wasserhelle, rhomboëdrische Krystalle, wahrscheinlich $HgSiFl_6 + 6H_2O$. Dieselben zerfliessen an der Luft und verwittern über Schwefelsäure.

Verbindungen mit Stickstoff, Phosphor und Arsen.

Quecksilbernitrid, Stickstoffquecksilber, Hg_3N_2. Dieser Körper wurde von PLANTAMOUR (300) durch Ueberleiten von völlig trocknem Ammoniakgas über gefälltes gelbes Quecksilberoxyd in der Kälte und schliessliches Erhitzen auf 150° dargestellt. Nach HIRZEL ist es vortheilhafter, das gelbe Quecksilberoxyd bei 40 bis höchstens 50° zu trocknen, worauf eine Temperatur von 100° ausreicht, um es völlig in Nitrid zu verwandeln, während das nach PLANTAMOUR hergestellte Präparat stets etwas Quecksilberoxydul und Quecksilber enthält. Dies kann nach HIRZEL durch verdünnte Salpetersäure nicht ausgezogen werden, da diese Säure das Nitrid in ein weisses Pulver verwandelt. Man muss bei der Darstellung den Zutritt feuchter Luft vermeiden. Nach WEYL ist indessen der von HIRZEL dargestellte Körper ein Mercurammoniumoxyd, da derselbe, auf 125° erhitzt, Wasserdampf ausgebe, worauf er, wie die Verbindung von PLANTAMOUR, fein vertheiltes Quecksilber enthalte.

Das Quecksilbernitrid ist ein braunes Pulver, welches sehr explosiv ist. Am Licht zersetzt es sich langsam; Wasser verwandelt es in einen weissen, nicht explosiven Körper. Concentrirte Kalilauge führt es zunächst in einen gelben Körper über; beim Kochen derselben entweicht aller Stickstoff als Ammoniak. Ammoniak wirkt ähnlich. Ammoniumcarbonat bewirkt sehr rasch unter Wärmeentwicklung die Umwandlung in ein gelbes, dann weisses Pulver. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt das Nitrid unter heftiger Detonation; verdünnte Säure

wirkt langsam in der Wärme ein, indem Ammoniumsulfat und ein basisches Quecksilbersalz entstehen. Mit Salzsäure werden Salmiak, Quecksilberchlorür uud -chlorid gebildet, mit concentrirter Salpetersäure Ammonium- und Mercurinitrat.

Quecksilberphosphid. Eine Verbindung von Quecksilber und Phosphor hat DAVY durch Einwirkung von Phosphordampf auf Kalomel erhalten, THOMSON durch Einleiten von Phosphorwasserstoff in eine Lösung von Mercuronitrat. Diese Körper sind braunroth. Ein orangegelbes Phosphid entsteht nach H. ROSE (310) durch Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas auf trocknes, schwach erwärmtes Quecksilberchlorür als Sublimat. BOULLAY erhielt ein Phosphid durch Kochen von Quecksilberchloridlösung mit Phosphor. Als schwarze, mit dem Messer schneidbare Masse erhielt PELLETIER ein Phosphid durch Erwärmen von fein vertheiltem Quecksilber mit Phosphor oder durch Einwirkung von Phosphor auf Quecksilberoxyd in Gegenwart von Wasser. Durch Erhitzen beider Elemente im zugeschmolzenen Rohre erhielt EMMERLING (311) kein Phosphid.

Das Quecksilberphosphid zersetzt sich allmählich an der Luft, rasch beim Erhitzen. Wie das Nitrid, vereinigt es sich mit den Halogenverbindungen des Quecksilbers.

Quecksilberphosphorchlorid, Dimercuriphosphonium - Quecksilberchlorid, $2(PHg_2Cl \cdot HgCl_2) + 3H_2O$. Phosphorwasserstoff erzeugt in einer Lösung von Quecksilberchlorid einen anfangs schwärzlichen, dann gelb werdenden Niederschlag, wobei Salzsäure in Lösung geht. Bei Ausschluss der Luft und Vermeidung eines Ueberschusses an Phosphorwasserstoff entsteht weder phosphorige noch Phosphorsäure. Der Niederschlag wird rasch mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Zusammensetzung desselben entspricht dann der Formel $P_2Hg_3 \cdot 3HgCl_2 + 6H_2O$ oder $(PHg_2Cl \cdot HgCl_2) + 3H_2O$. Beim Erhitzen des Körpers im Rohr entwickelt sich Salzsäure, bisweilen auch Wasserstoff und Phosphorwasserstoff, und es hinterbleibt Phosphorsäure. Beim Kochen mit Wasser tritt Zerfall ein in Quecksilber, Salzsäure und phosphorige Säure.

$$P_2Hg_3 \cdot 3HgCl_2 + 6H_2O = 6Hg + 6HCl + 2PH_3O_3.$$

Alkalien wirken wie Wasser. Verdünnte Salpetersäure scheidet Kalomel aus, indem unter Entwicklung von Stickoxyd Phosphorsäure entsteht [H. ROSE (310)].

ASCHAN (312) giebt an, dass diese gelbe Verbindung die Zusammensetzung $3P_2Hg_3 \cdot 7HgCl_2$ habe. Ausserdem entstehe noch eine rothe Verbindung, $4P_2Hg_3 \cdot 5HgCl_2$, welche durch Schütteln mit alkoholischer Sublimatlösung in den gelben Körper übergehe, und endlich noch eine braune Verbindung, $P_2Hg_3 \cdot HgCl_2$, die beim Schütteln mit Sublimatlösung nicht verändert werde.

Quecksilberphosphorbromid ist ein dem vorigen ähnlicher Körper.

Quecksilberarsenid entsteht nach BERGMAN beim Erhitzen von gepulvertem Arsen mit Quecksilber. Die Verbindung enthält auf 5 Thle. Quecksilber 1 Thl. Arsen. Das von DRANTY (313) durch Erhitzen von Arsenik und Quecksilberoxyd mit Kohle erhaltene Sublimat ist nach LASSAIGNE ein Gemisch. Auch wenn man arsenige Säure mit Natriumamalgam behandelt, so ist das sich abscheidende Pulver nach BÖTTGER nicht ein Quecksilberarsenid, sondern Arsen.

Quecksilberarsenchloride. Arsenwasserstoffgas bewirkt in einer Sublimatlösung einen braungelben Niederschlag, $As_2Hg_3 \cdot 3HgCl_2$ oder $AsHg_2Cl \cdot HgCl_2$. Der Körper verhält sich ähnlich wie die entsprechende Phosphorverbindung [H. ROSE (314)].

Wenn man ein Gemisch von 3 Thln. Quecksilberchlorür und 1 Thl. Arsen im Sandbade so stark erhitzt, dass der grösste Theil sublimirt, so erhält man ein aus zwei übereinander liegenden Schichten bestehendes Sublimat. Die zunächst am Glase befindliche braungelbe Schicht enthält rothe blättrige Krystalle von der Zusammensetzung $AsHg_2Cl_2$ oder $2AsHgCl \cdot Hg_2Cl_2$. Die andere Schicht besteht aus gelben tetraëdrischen Krystallen, welche die Verbindung $AsHgCl$ darstellen [CAPITAINE (315)]. Dieselben werden beim Kochen mit Wasser zersetzt, indem sich Arsenamalgam abscheidet, arsenige Säure und Salzsäure in Lösung gehen:

$$6AsHgCl + 3H_2O = 6Hg + 4As + As_2O_3 + 6HCl.$$

Auch durch Einwirkung von Luft und Licht tritt oberflächliche Zersetzung ein.

Sauerstoffhaltige Salze.

Mercurochlorat, $Hg_2(ClO_3)_2$, wird durch Lösen von Quecksilberoxydul in einer Lösung von Chlorsäure dargestellt. Es scheiden sich allmählich kleine, grüngelbe Krystalle aus. Das Salz ist in heissem Wasser wenig löslich. Beim Erhitzen zerfällt es leicht in Sauerstoff, Quecksilberoxydul und Quecksilberchlorür [VAUQUELIN (210)]. WÄCHTER (211) hat es in Form langer, durchsichtiger, in Alkohol löslicher Nadeln erhalten, die sich an der Luft theilweise zersetzen, indem sie durchsichtig werden und ihre Löslichkeit in Wasser verlieren.

Mercurichlorat, $Hg(ClO_3)_2$, entsteht durch Auflösen von Quecksilberoxyd in wässriger Chlorsäure. Das Salz bildet kleine, zerfliessliche Nadeln, welche beim Erhitzen in Sauerstoff, Kalomel und Quecksilber zerfallen. Mit brennbaren Körpern giebt es explosible Mischungen.

Nach WÄCHTER liefert die Lösung des Quecksilberoxyds in wässriger Chlorsäure kleine rhombische Octaëder des basischen Salzes $Hg(ClO_3)_2 \cdot HgO + H_2O$ vom Vol.-Gew. 5·815. Das neutrale Salz erhält man auf anderem Wege. Wenn man rothes Quecksilberoxyd mit nach und nach hinzugefügtem Chlorwasser erwärmt, so bildet sich Quecksilberoxychlorid, -Chlorid und -Chlorat. Das Oxychlorid fällt zuerst aus, aus dem Filtrat erhält man das Chlorid, und das Mercurichlorat bleibt in der Mutterlauge. Dasselbe ist in 4 Thln. Wasser löslich. Es bildet kleine, quadratische Tafeln nach WÄCHTER, rhombische Krystalle nach TOPSÖE (212).

Mercuroperchlorat, $Hg_2(ClO_4)_2 + 6H_2O$, durch Auflösen von Quecksilberoxydul in wässriger Ueberchlorsäure und Verdampfen der Lösung in kleinen Prismen erhalten. Das Hydrat ist noch bei 100° beständig [ROSCOE (214)].

Mercuriperchlorat, $Hg(ClO_4)_2$, durch Sättigen von Ueberchlorsäure mit Quecksilberoxyd erhalten, bildet kleine, sehr zerfliessliche, hexagonale Prismen [SERULLAS (213)].

Mercurobromat. Das neutrale Salz, $Hg_2(BrO_3)_2$, wird aus der Lösung von Mercuronitrat durch Bromsäure oder Kaliumbromat gefällt. Dasselbe geht mit Wasser allmählich in basisches Bromat über. Es bildet ein weisses Pulver, das in Bromsäure etwas löslich ist und aus der Lösung sich in Form kleiner Blättchen abscheidet.

Das basische Salz, $Hg_2(BrO_3)_2 \cdot Hg_2O$, entsteht durch Behandlung des vorigen Salzes mit lauwarmem Wasser [RAMMELSBERG (215)]. Es bildet ein citrongelbes Pulver. Durch Einwirkung des Lichts wird es theilweise unter Graufärbung zersetzt. In der Wärme zerfällt es in Brom, Sauerstoff und Quecksilberoxyd.

Mercuribromat, $Hg(BrO_3)_2$, entsteht, analog dem Chlorat, durch Lösen

des Oxyds in wässriger Bromsäure oder durch Fällen von Mercurinitratlösung mit Kaliumbromat oder auch durch Behandlung von Quecksilberoxyd mit Bromwasser. Im letzteren Falle kann man den aus Quecksilberbromat und -bromid bestehenden Verdampfungsrückstand mit Alkohol behandeln, welcher nur das Bromid auflöst. Hierbei entsteht nach LÖWIG ein basisches Salz. Das Bromat bildet ein weisses Pulver, löslich in 650 Thln. kaltem und 64 Thln. warmem Wasser. Beim Erhitzen wird es mit Heftigkeit in Sauerstoff, Brom, Quecksilberbromid und -Oxyd zersetzt (RAMMELSBERG).

Bei der Einwirkung von Bromsäure auf überschüssiges Quecksilberoxyd krystallisirt aus der Lösung das basische Salz $Hg(BrO_3)_2 \cdot HgO + H_2O$. Ausser durch Digestion von Quecksilberoxyd mit Bromwasser ist es auch durch langsames Erkalten eines heissen Lösungs-Gemisches von Mercurinitrat und Kaliumbromat dargestellt worden. Es bildet rhombische Tafeln vom Vol.-Gew. 5·815, die durch Wasser, besonders heisses, zersetzt werden.

Mercurojodat, $Hg_2(JO_3)_2$, entsteht als weisser Niederschlag bei der Wechselzersetzung von Mercuronitrat mit Kaliumjodat oder Jodsäure. Es wird beim Erhitzen zersetzt. Salzsäure verwandelt es nach LEFORT (216) in Kalomel, Chlor und Chlorjod. Aus der salzsauren Lösung wird durch Ammoniak Jodstickstoff gefällt. Das Salz ist in Wasser kaum löslich, leichter in Jodsäure [RAMMELSBERG (217)].

Mercurijodat, $Hg(JO_3)_2$, entseht durch doppelte Umsetzung aus Natriumjodat und Mercurinitrat. Mit Mercurichlorid erfolgt nach MILLON nur ein unbedeutender Niederschlag. Es bildet sich ferner auf trocknem Wege durch Erhitzen eines Gemisches von Mercurichlorid und Jodsäure, bis Chlorjod auftritt; zugleich entwickelt sich Jod und Sauerstoff. Das Jodat wird mit Wasser und Alkohol gewaschen. Auch durch directe Einwirkung von Jodsäure auf Quecksilberoxyd wird das Jodat erhalten. In der Wärme wird das Salz zersetzt in Sauerstoff und Quecksilberjodid. Salzsäure zersetzt das Jodat, Salpetersäure ist ohne Einwirkung darauf.

Mercuroperjodat. Ueberjodsaures Natrium erzeugt in Mercuronitratlösung einen in Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag. Dieser ist nach LAUTSCH (218) ein basisches Perjodat von der Zusammensetzung $4Hg_2O \cdot J_2O_7$. Ein noch basischeres Salz, $5Hg_2O \cdot J_2O_7$, entsteht, wenn man den vorigen Niederschlag einige Zeit mit Mercuronitrat-Lösung in Berührung lässt. Dieser Körper wird auch durch Einwirkung von Tetranatriumperjodat, $Na_4J_2O_9 + 3H_2O$, in salpetersaurer Lösung auf Mercuronitratlösung erhalten [LAUTSCH, RAMMELSBERG (219)].

Mercuriperjodat. Aus Mercurinitratlösung wird durch Natriumperjodat ein weisser Niederschlag gefällt [BENCKISER (220)]. Mit Tetranatriumperjodat oder durch Digeriren von Quecksilberoxyd mit wässriger Ueberjodsäure entsteht ein orangerothes basisches Salz, $5HgO \cdot J_2O_7$, welches in Salzsäure, sowie in Ammoniak leicht, in Salpetersäure schwer löslich ist (LAUTSCH, RAMMELSBERG).

Kalium-Mercuriperjodat, $5K_2O \cdot 10HgO \cdot 6J_2O_7$, entsteht nach RAMMELSBERG (221) durch Behandlung von Sublimatlösung mit Tetrakaliumperjodat als orangegelber Niederschlag, der in kaltem Wasser unlöslich, in Salpetersäure beim Erwärmen löslich ist.

Mercuronitrit. Eine Lösung von Mercuronitrat kann durch Einleiten von Stickoxydulgas, welches leicht davon absorbirt wird, in eine solche von salpetrigsaurem Salz verwandelt werden. Die Flüssigkeit erwärmt sich und beim Erkalten derselben scheiden sich Krystalle des Nitrats aus, während Mercuronitrit in

Lösung ist [Péligot (223)]. Nach Lefort (216) entsteht Mercuronitrit stets neben Mercurinitrat, wenn Salpetersäure auf Quecksilber einwirkt. Gerhardt (224) bestreitet indessen die Existenz des Mercuronitrits und hält die sogen. Produkte für Mercuro-Mercurinitrat.

Mercurinitrit entsteht durch doppelte Zersetzung zwischen Quecksilberchlorid nnd salpetrigsaurem Silber. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Lösung erhält man durch Verdampfen das basische Salz $3HgO \cdot N_2O_3 \cdot H_2O$.

Kalium-Mercurinitrit. Das Doppelsalz entsteht durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kalium auf Mercurinitrat oder -acetat. Es bildet nach Lang (224). schöne, hellgelbe Prismen von der Zusammensetzung $2KNO_2 \cdot Hg(NO_2)_2$.

Iridiumsesquioxyd-Mercurinitrit, $Ir_2(NO_2)_6 \cdot 3Hg(NO_2)_2$, blassgelbes, unlösliches Pulver, welches beim Vermischen der Salzlösungen ausfällt; wird beim Erhitzen tiefgelb, beim Erkalten wieder hell [Gibbs (222)].

Mercuronitrat. Ein Gemisch von Mercuro- und Mercurinitrat stellte bereits Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert dar. Dasselbe wurde als *Vitriolum mercurii* als Arzneimittel verwendet. Bergman stellte im Jahre 1775 zuerst die Verschiedenheit des Quecksilberoxydulnitrats von dem Quecksilberoxynitrat fest.

Mitscherlich (226) nahm die Existenz zweier verschiedener Mercuronitrate an von der Formel $Hg_2(NO_3)_2 + 2H_2O$ und $2Hg_2(NO_3)_2 \cdot Hg_2O + 3H_2O$.

Lefort (221) suchte die Existsnz von drei verschiedenen Nitraten nachzuweisen, nämlich $4Hg_2(NO_3)_2 + 3H_7O$, ferner $Hg_2(NO_3)_2 \cdot Hg_2O + 5H_2O$ und $Hg_2(NO_3)_2 \cdot Hg_2O + 2H_2O$.

Nach Marignac (228) entsteht, wenn bei gelinder Wärme verdünnte Salpetersäure auf Quecksilber im Ueberschuss einwirkt, zunächst neutrales Salz; bei fortgesetzter Einwirkung bilden sich basische Nitrate, die auch bei Zersetzung des neutralen Salzes durch Wasser entstehen.

Wenn man die warme, stark saure Flüssigkeit abgiesst, sobald die Lebhaftigkeit der Reaction nachgelassen hat, so scheiden sich beim Erkalten grosse, prismatische Krystalle aus. Wenn man die Mutterlauge weiter, event. nach Zusatz eines Theils der ausgeschiedenen Krystalle, erhitzt, so bekommt man eine zweite, verschiedene Krystallisation. Auf diese Weise fortfahrend, kann man mehrere Krystallausscheidungen bewirken, die drei verschiedene Formen darstellen. Diese drei Typen folgen nicht immer in derselben Reihenfolge auf einander.

Das neutrale Salz, $Hg_2(NO_3)_2 + 2H_2O$, bildet die grossen Prismen der ersten Krystallisation, welche nach Marignac dem monoklinen System angehören. Sie sind farblos, enthalten meistens Mutterlauge eingeschlossen und verwittern etwas an der Luft. Von wenig Wasser werden sie unverändert gelöst, von einer grösseren Menge Wasser aber unter Abscheidung von basischem Salz zersetzt.

Mohr empfiehlt die Darstellung des Salzes so zu leiten, dass nach erfolgter Ausscheidung der Krystalle das Ganze bis zum Wiederauflösen derselben erwärmt wird, worauf man filtrirt und die Lösung zur Krystallisation erkalten lässt. Etwa ausgeschiedenes basisches Salz ist dann beim Auflösen in der sauren Flüssigkeit in neutrales umgewandelt worden.

Das basische Salz, $3Hg_2(NO_3)_2 \cdot Hg_2O + H_2O$ oder $4Hg_2O \cdot 3N_2O_5 + H_2O$, bildet nach Marignac farblose, glänzende, flache Nadeln, deren Grundform ein rhombisches Prisma ist. Gerhardt (224) giebt ihnen die Formel $3Hg_2O \cdot 2N_2O_5 + H_2O$. Das Salz entsteht, wenn man die Mutterlauge des neutralen Salzes mit Quecksilber erwärmt.

Das basische Salz, $3Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2Hg_2O + 2H_2O$ oder $5Hg_2O \cdot 3N_2O_5 + 2H_2O$, nach GERHARDT $2Hg_2O \cdot N_2O_5 + H_2O$, entsteht immer, wenn die Mutterlaugen der vorhergehenden Salze über überschüssigem Quecksilber längere Zeit und unter Ersetzung des verdampfenden Wassers gekocht werden. Beim Erkalten scheiden sich grosse, monokline Prismen in verschiedenen Formabänderungen aus. Das Salz bildet sich auch, wenn man die Krystalle der vorhergehenden Salze bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit ihren Mutterlaugen und metallischem Quecksilber lässt; es ist farblos und im Vacuum unveränderlich.

Das neutrale Nitrat löst sich bei gelindem Erwärmen in wenig Wasser vollständig. Setzt man der Lösung Wasser zu, jedoch nicht so viel, dass Trübung eintritt, so bildet sich allmählich ein farbloser Krystallniederschlag des $\frac{5}{3}$ basischen Salzes. Giesst man aber gleich eine grössere Menge Wasser zu, so trübt sich die Lösung und scheidet einen leichten schwefelgelben Niederschlag aus. KANE (229), GERHARDT, MARIGNAC geben für dieses Salz *(Turpethum nitricum)* dieselbe Zusammensetzung $2Hg_2O \cdot N_2O_5 + H_2O$ oder $Hg_2 \begin{matrix} \diagup NO_3 \\ \diagdown OH \end{matrix}$ an. Das Salz wird erst durch langandauerndes Waschen mit Wasser grau infolge der Ausscheidung von metallischem Quecksilber. Schneller erfolgt diese Zersetzung durch siedendes Wasser. Die Lösung des Mercuronitrats in verdünnter Salpetersäure färbt die Haut und alle Eiweisskörper roth. Die rothen Flecke werden allmählich schwarz infolge der Reduction des Nitrats zu Metall. Einer solchen Lösung bedient man sich daher als Erkennungsmittel der Eiweisskörper. Diese, als MILLON'sches (230) Reagens bekannte Flüssigkeit wird durch Auflösen von 1 Thl. Quecksilber in 1 Thl. kalter rauchender Salpetersäure oder in solcher von 1·4 Vol.-Gew., Verdünnen der Lösung mit 2 Thln. Wasser und Abgiessen der Lösung von etwa ausgeschiedenen Krystallen hergestellt.

Mercuro-Ammoniumnitrat, $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 4NH_4NO_3 + 5H_2O$, entsteht nach PAGENSTECHER (231) durch Abdampfen eines Lösungsgemisches von Mercuronitrat und Ammoniumnitrat in säulenförmigen Krystallen, die nach RAMMELSBERG (216) dem rhombischen System angehören. Die Lösung dieses Salzes giebt mit Ammoniak,sowie mit Kaliumcarbonat einen grauen Niederschlag, welcher Quecksilber und wahrscheinlich Oxydimercuriammonium-Mercuriammoniumnitrat,

$$NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)NO_3 \cdot NH_2HgNO_3,$$

(s. pag. 158) enthält.

Barium-Mercuronitrat, $(Hg_2) \cdot Ba_2(NO_3)_6 \cdot Hg_2O$ oder $2BaO \cdot 2Hg_2O \cdot 3N_2O_5$, bildet nach STÄDELER (233) den weissen Niederschlag, den man beim Mischen der Lösungen der Nitrate beider Metalle erhält. Es wird Salpetersäure frei, und das Salz scheidet sich in kleinen Oktaëdern und Würfeln aus.

Strontium-Mercuronitrat ist ein analog zusammengesetztes Salz, das auf ähnliche Weise entsteht (STÄDELER).

Mercuro-Bleinitrat,$(Hg_2) \cdot Pb_2(NO_3)_6 \cdot Hg_2O$ oder$2PbO \cdot 2Hg_2O \cdot 3N_2O_5$. Aus den gemischten concentrirten Lösungen beider Nitrate scheidet sich das Salz in farblosen bis gelblichen, stark glänzenden, regulären Krystallen ab. Wasser löst aus denselben Bleinitrat auf, und es bleibt ein citrongelber Rückstand. In verdünnter Salpetersäure löst sich das Salz und krystallisirt daraus unverändert [STÄDELER (217)].

Mercurinitrate. Man kennt von diesen zwei neutrale Salze mit verschiedenem Wassergehalt und zwei basische Salze.

Neutrales Nitrat. Wenn man Quecksilber oder Quecksilberoxyd in überschüssiger Salpetersäure löst und die Lösung bei mässiger Wärme verdampft, so erhält man einen sauren Syrup, aus dem sich beim Stehen über Schwefelsäure voluminöse Krystalle oder Krystallkrusten abscheiden. Die von diesen getrennte syrupöse Mutterlauge hat die constante Zusammensetzung $Hg(NO_3)_2 + 2H_2O$ (MILLON).

Die Krystalle bestehen aus dem Hydrat, $Hg(NO_3)_2 + H_2O$. Dasselbe scheidet sich auch aus, wenn man das syrupöse Nitrat in rauchende Salpetersäure bringt. Es ist zerfliesslich; beim Trocknen über Schwefelsäure verliert es leicht etwas Salpetersäure.

Das zweibasische Nitrat, $2HgO \cdot N_2O_5 + H_2O$ oder $Hg(NO_3)_2 \cdot HgO + H_2O$ entsteht, wenn man Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, mit Quecksilberoxyd in der Wärme sättigt. Das Salz krystallisirt bei längerem Stehenlassen der Lösung aus. Es bildet sich auch, wenn man frisch gefälltes Quecksilberoxyd lange Zeit hindurch unter öfterem Schütteln mit dem syrupösen Nitrat zusammenbringt. Nadeln, die an der Luft unveränderlich sind (MILLON).

Ein Salz, $Hg(NO_3)_2 \cdot HgO + 2H_2O$, hat KANE (229) durch Abdampfen der sauren Lösung des neutralen Nitrats in wasserhellen Säulen und Nadeln erhalten. Dasselbe zerfliesst an feuchter Luft und zerfällt beim Erhitzen in Salpetersäure und Quecksilberoxyd.

Die vorigen Nitrate werden durch Wasser zersetzt, indem sich ein weisser Niederschlag ausscheidet, der aber bei fortgesetztem Waschen, besonders mit warmem Wasser, in rothes Quecksilberoxyd übergeht. Man erhält das weisse Salz auch durch mässiges Erhitzen der vorhergehenden Nitrate und Waschen der gepulverten Masse mit kaltem Wasser. Es hat die Zusammensetzung des dreibasischen Nitrats $3HgO \cdot N_2O_5$ oder $Hg(NO_3)_2 \cdot 2HgO$. Beim Erhitzen geht es unter Entwicklung rother Dämpfe in Quecksilberoxyd über.

Wenn man das dreibasische Nitrat mit einer Lösung von neutralem Alkalisulfat übergiesst, so verwandelt es sich in gelbes dreibasisches Sulfat *(Turpethum minerale)*, $HgSO_4 \cdot 2HgO$. Mit Alkalichromat entsteht ein dreibasisches Mercurichromat. Mit Chloralkalien entsteht purpurrothes Mercurioxychlorid, $HgCl_2 \cdot 3HgO$ (MILLON).

Mercuro-Mercurinitrat, $[Hg_2(NO_3)_2 \cdot Hg_2O] \cdot [Hg(NO_3)_2 \cdot 3HgO]$. Dies Doppelsalz bildet sich nach GERHARDT beim Schmelzen des neutralen Mercuronitrats, oder wenn man 2 Thle. Quecksilber mit 3 Thln. Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1·2 erwärmt. Es stellt ein gelbes Pulver dar.

Mercurinitrat-Mercurisulfid, $Hg(NO_3)_2 \cdot 2HgS$, entsteht als weisser Niederschlag, wenn man Mercurinitratlösung mit nicht genügender Menge Schwefelwasserstoff behandelt, um alles Metall als Sulfid auszufällen [H. ROSE (234), BARFOED (235)].

Es entsteht ferner, wenn der aus Mercurosalzen mit Schwefelwasserstoff gefällte Niederschlag mit kalter concentrirter oder mit heisser verdünnter Salpetersäure behandelt wird, ebenso durch Behandlung dieses Niederschlags mit Mercurinitratlösung, wobei abgeschiedenes Quecksilber von dem Mercurinitrat zu Mercuronitrat gelöst wird (BARFOED). Nach PALM (238) soll der Körper entstehen, wenn die Lösung des schwarzen Quecksilbersulfids in Mercuriacetatlösung durch Salpetersäure oder Alkalinitrate gefällt wird. — Der Körper entwickelt beim Erhitzen salpetrige Dämpfe, Schwefelsäure, Quecksilber und wenig Schwefel-

quecksilber (ROSE). In kochendem Wasser wird derselbe grau. Schwefelwasserstoff zersetzt das in Wasser vertheilte Salz völlig in Quecksilbersulfid und Salpetersäure. In einer Lösung von Alkalicarbonat wird es allmählich gelb, dann schwarz, beim Erhitzen sofort schwarz. Heisse Salpetersalzsäure bewirkt Lösung unter Bildung von Schwefelsäure, heisse Salzsäure desgleichen, indem sich ausserdem Schwefel abscheidet und Stickoxyd entwickelt. Salpetersäure löst nicht. Wasserfreie Schwefelsäure führt das Salz in Mercurisulfat über, indem sich schweflige Säure entwickelt; bei Anwendung wasserhaltiger Säure wird Salpetersäure frei.

Mercurinitrat-Mercurijodid, $Hg(NO_3)_2HgJ_2$, fällt in weissen Krystallblättern aus heisser Mercurinitratlösung auf Zusatz von Quecksilberjodid [PREUSS (236)], oder indem man Jod zu Mercurinitratlösung, die mit Salpetersäure angesäuert ist, hinzufügt. Nach SOUVILLE (249) entsteht das Salz beim Auflösen von Quecksilberjodür oder -Jodid (wobei sich Jod verflüchtigt) in heisser Salpetersäure:

$$3Hg_2J_2 + 8HNO_3 = 3(Hg(NO_3)_2 \cdot HgJ_2) + 2NO + 4H_2O.$$

Das Salz wird durch Wasser zersetzt in Quecksilberjodid und sich lösendes Mercurinitrat.

Ein zweites Doppelsalz, $Hg(NO_3)_2 \cdot 2HgJ_2$, entsteht nach LIEBIG (198), wenn man eine siedende Mercurinitratlösung halb mit Jodkalium fällt und das Filtrat krystallisiren lässt. Kleine, rothe Krystalle, die durch Kochen mit Wasser zersetzt werden.

Ein drittes Doppelsalz, $2Hg(NO_3)_2 \cdot 3HgJ_2$, hat RIEGEL (203) durch Auflösen von Quecksilberjodid in dem eben genannten heissen, mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat dargestellt. Nach mehrtägigem Stehen setzen sich weisse, seideglänzende Nadeln ab, die sich an der Luft roth färben.

Mercurinitrat-Quecksilberphosphid, $3[Hg(NO_3)_2 \cdot HgO] \cdot P_2Hg_3$, fällt als gelber Niederschlag aus, wenn man Phosphorwasserstoffgas in eine verdünnte Lösung von Mercurinitrat leitet. An der Luft wird das trockne Salz durch Wasseraufnahme weiss. Das Salz detonirt beim Erhitzen und durch Schlag. Wenn man Chlor durch Wasser leitet, in welchem die Verbindung suspendirt ist, so tritt ruhige Lösung ein [H. ROSE (237)]. Beim Durchleiten von Phosphorwasserstoff durch Mercuronitratlösung entsteht ein schwarzer, leicht zersetzlicher Niederschlag.

Mercurothiosulfat, unterschwefligsaures Quecksilberoxydul, in reinem Zustande nicht bekannt. Natriumthiosulfat bringt in der Lösung eines Mercurosalzes einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber hervor. In Mercurisalzlösungen entsteht durch Natriumthiosulfat ein weisser oder gelber Niederschlag, der nach H. ROSE eine Verbindung von Schwefelquecksilber mit dem angewendeten Quecksilbersalze ist.

Man kennt ein Doppelsalz des Mercurothiosulfats, nämlich:

Cupro-Mercurothiosulfat. Dies entsteht, wenn man die Lösung von Kalium-Mercurithiosulfat mit Kupfersulfatlösung versetzt. Der sich abscheidende braunrothe Niederschlag hat die Zusammensetzung $5Cu_2S_2O_3 \cdot 3Hg_2S_2O_3$. Derselbe Körper soll auch durch Einwirkung einer warmen concentrirten Lösung von Kupferchlorid auf frisch gefälltes Schwefelquecksilber entstehen. Kochendes Wasser zersetzt die Verbindung, indem dieselbe schwarz wird und Schwefelsäure in Lösung geht. Salpetersäure löst das Kupfer aus dem Salz, welches in eine hellgelbe Verbindung von Quecksilbersulfid mit Mercurinitrat und -Sulfat übergeht [RAMMELSBERG (240)].

Mercurithiosulfat, thioschwefelsaures Quecksilberoxyd ist ebensowenig wie das Mercurosalz in freiem Zustande, sondern nur in Doppelverbindungen bekannt.

Ammonium-Mercurithiosulfat, $4(NH_4)_2S_2O_3 \cdot HgS_2O_3 + 2H_2O$, bildet sich durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Ammoniumthiosulfat. Es wird aus der Lösung durch Alkohol in farblosen, sehr leicht zersetzlichen Prismen abgeschieden (KIRCHHOFF). Die wässrige Lösung setzt beim Kochen schwarzes Quecksilbersulfid ab, bei ruhigem Stehen Zinnober (RAMMELSBERG).

Kalium-Mercurithiosulfat, $5K_2S_2O_3 \cdot 3HgS_2O_3$. Man löst 2 Thle. rothes Quecksilberoxyd in einer Lösung von 5 Thln. Kaliumthiosulfat in 24 Thln. Wasser unter Erwärmen auf. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung scheidet sich das Salz in farblosen Prismen aus, welche am Licht, sowie durch Einwirkung von heissem Wasser oder von Säuren unter Abscheidung von Schwefel und Schwefelquecksilber und Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt werden [KIRCHHOFF (221)].

Natrium-Mercurithiosulfat wird wie das vorige Salz bereitet, kann aber nicht krystallisirt erhalten werden. Die Lösung ist leicht zersetzlich [RAMMELSBERG (240)].

Barium-, sowie Strontium-, und Calcium-Mercurithiosulfat sind ebenfalls nicht krystallisirt (RAMMELSBERG).

Quecksilber-pentathionate sind nicht bekannt. Wenn man Mercuronitratlösung mit Pentathionsäure behandelt, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher beim Erwärmen schwarz wird. Aus Sublimatlösung wird ein Niederschlag gefällt, welcher Schwefel, Schwefelquecksilber und Calomel enthält (KESSLER).

Quecksilbertetrathionate. Die Tetrathionsäure giebt mit Mercuro- und Mercurisalzen ähnliche Erscheinungen wie die Pentathionsäure.

Quecksilbertrithionate. Alkalitrithionat verursacht in Mercuronitratlösung eine gelbe Fällung, die bei einem Ueberschuss der Säure schwarz wird. In Mercurisalzlösungen entsteht ein weisser Niederschlag, der ausser Schwefel eine Verbindung von Schwefelquecksilber mit dem angewendeten Quecksilbersalz enthält.

Mercurohyposulfat, unterschwefelsaures Quecksilberoxydul, Mercurodithionat, $Hg_2S_2O_6$, wird durch Auflösen von frisch gefälltem Quecksilberoxydul in wässriger Unterschwefelsäure und Verdampfen der Lösung in farblosen, undeutlichen Krystallen erhalten, die beim Erhitzen in Quecksilber, Mercurosulfat und Schwefelsäure zerfallen. Sie sind in kaltem Wasser schwer löslich und werden durch heisses zersetzt; löslich in Salpetersäure [RAMMELSBERG (242)].

Mercurihyposulfat lässt sich nicht so wie das Mercurosalz darstellen; Quecksilberoxyd bildet mit wässriger Dithionsäure Mercurosulfat und Schwefelsäure. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Oxyd bildet sich indessen ein gelbweisses Pulver, welches vielleicht das basische Salz $HgS_2O_6 \cdot 4HgO$ ist (RAMMELSBERG).

Mercurosulfit, schwefligsaures Quecksilberoxydul. Wenn man Schwefligsäuregas auf in Wasser suspendirtes gefälltes Quecksilberoxyd einwirken lässt, so geht dies nach RAMMELSBERG (243) in ein weisses pulveriges Salz über, vielleicht $2Hg_2SO_3 \cdot SO_2$ (oder $Hg_2SO_3 \cdot Hg_2S_2O_5$) oder $3Hg_2SO_3 \cdot SO_2$, während Mercurosulfat in der Lösung ist. Das Salz wird beim Trocknen graubraun, verliert schweflige Säure und geht unter Ausscheidung von Quecksilber in Mercuro-

sulfat über. Beim Erhitzen in einer Röhre wird es weiss und schmilzt dann zu einer rothbraunen Flüssigkeit, welche, wie angegeben, zersetzt wird. Auch mit heissem Wasser tritt Zersetzung ein. Ueberschüssige schweflige Säure verwandelt das Salz in Mercurosulfat und Quecksilberoxyd (VOGEL).

Mercurisulfit, schwefligsaures Quecksilberoxyd. Wenn man nach PÉAN DE ST. GILLES (244) die Einwirkung von Schwefligsäuregas auf in Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd in dem Augenblick unterbricht, wenn dieses weiss wird, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit weder Schwefelsäure noch Quecksilberoxydul, dagegen wird nach Austreibung der Schwefligsäure durch Salzsäure auf Zusatz von Alkali Quecksilberoxyd gefällt. Aus der von dem weissen Mercurosulfit abfiltrirten Lösung scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, welcher ein Gemenge von Mercurosulfat und Mercurisulfit darstellt.

Die Alkalisulfite, besonders die leicht löslichen des Natriums und Ammoniums, reduciren die Mercurisalze mehr oder weniger vollständig zu basischen Mercurosalzen, dann zu metallischem Quecksilber, seltener zu Sulfid; die Flüssigkeit enthält dann freie schweflige Säure. Diese Reduction wird vermieden oder verzögert, wenn die Sulfitlösung sehr verdünnt und das Mercurisalz neutral oder basisch in concentrirter Lösung oder in festem Zustande ist. Beim Kochen wird dann unter Entwicklung von schwefliger Säure das Quecksilber immer als Metall abgeschieden. Mit den Haloidsalzen des Quecksilbers tritt diese Reaction nicht ein, indem fast stets Doppelsalze von grosser Beständigkeit entstehen.

Die Lösung von Quecksilber in der Menge Salpetersäure, welche erforderlich ist, um alles Metall möglichst genau in Oxydsalz überzuführen, enthält in wechselndem Verhältniss neutrales und basisches Mercurinitrat. Aus dieser Lösung wird durch genügend verdünnte Alkalisulfitlösung (so dass die reducirende Wirkung der schwefligen Säure auf das Quecksilberoxyd nicht auftritt), ein weisser, schwerer, käsiger Niederschlag gefällt, dessen Zusammensetzung je nach der Beschaffenheit des Nitrats zwischen $HgSO_3$ und $HgSO_3 \cdot HgO$ liegt. Es ist schwierig, die Salze rein zu erhalten. Das Sulfit $HgSO_3$ zersetzt sich beim Kochen mit Wasser zu Mercurosulfat und Quecksilber. Das Salz $HgSO_3 \cdot HgO$ erfährt beim Kochen mit Wasser eine moleculare Umlagerung zu Hg_2SO_4 [PÉAN DE ST. GILLES (244)].

Ein saures Mercurisulfit, $HgSO_3 \cdot H_2SO_3$, entsteht nach WICKE (245) beim Uebergiessen von festem Quecksilberchlorid mit einer gesättigten Lösung von Natriumbisulfit unter lebhafter Reaction. Das Salz bildet ein schweres weisses Krystallpulver, welches sich schon unter 100° schwärzt. Es ist sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erwärmen der Lösung scheidet sich Metall aus. Kali fällt aus derselben ein hellgelbes basisches Salz. Da das Salz durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden kann, so ist seine Zusammensetzung nicht ganz sicher.

Doppelsalze des Mercurisulfits. Die Alkalisulfite, welche die Mercuri-Halogenverbindungen niemals völlig reduciren, liefern mit diesen zwei verschiedene Arten von Verbindungen. Entweder verbindet sich das Alkalisulfit direct mit dem vorhandenen Quecksilbersalze, oder es veranlasst die Bildung eines Doppelsulfits und zugleich eines Doppelhaloidsalzes. Quecksilberoxyd löst sich in einer Alkalisulfitlösung, wobei sich unter Ausscheidung der Hälfte Alkali ein Doppelsalz bildet, welches mit dem durch Umsetzung von Mercurichlorid entstehenden identisch ist. Quecksilberchlorür wird von den Alkalisulfiten leicht in Quecksilber und Mercuri-Alkalisulfit umgesetzt. Die Metallbildung ist dabei keineswegs die Folge einer reducirenden Wirkung der schwefligen Säure, denn Schwefelsäure

entsteht dabei nicht. Die Mercurosalze der Sauerstoffsäure werden dagegen unter Entwicklung von schwefliger Säure und Abscheidung schwarzen Sulfids reducirt.

Die Mercuri-Alkalisulfite sind in Wasser löslich. Die Lösungen werden durch Alkalien, sowie Alkalicarbonate, -phosphate, -oxalate, -tartrate, -ferro- und -ferricyanid nicht gefällt. Schwefelwasserstoff, sowie Schwefelalkalien rufen einen orangegelben, bei Ueberschuss des Fällungsmittels schwarz werdenden Niederschlag hervor. Salzsäure entwickelt beim Kochen schweflige Säure, ohne dass dabei Reduction eintritt.

Beim Sieden der Lösungen tritt plötzlich Zersetzung ein unter Entwicklung von schwefliger Säure und Ausscheidung eines grauweissen Niederschlags, der rasch schwarz wird und dann Quecksilber enthält. Der weisse Niederschlag ist Mercurosulfat, welches weiter reducirt wird; z. B.:

$$2HgSO_3 \cdot K_2SO_3 + H_2O = Hg_2SO_4 + K_2SO_3 + 2KHSO_3$$
$$= Hg_2 + 2K_2SO_4 + 2SO_2 + H_2O.$$

Wenn aber ein lösliches Chlormetall zugegen ist, welches durch schweflige Säure oder ein Sulfit nicht reducirt wird, so tritt diese Zersetzung nicht ein, ohne dass indessen das Chlormetall eine chemische Verbindung eingeht. Anders ist es, wenn man Quecksilberchlorid zu einem Doppelsulfit, z. B. Natrium-Mercurisulfit setzt, oder wenn man 2 Mol. Quecksilberchlorid mit 1 Mol. Natriumsulfit zusammenbringt. Es findet dann beim Erwärmen Ausscheidung von Quecksilberchlorür statt.

$$HgSO_3 \cdot Na_2SO_3 + HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + Na_2SO_4 + SO_2.$$

Kalium-Mercurisulfit, $HgSO_3 \cdot K_2SO_3 + H_2O$, scheidet sich aus den gemischten gesättigten Lösungen von Mercurichlorid und Kaliumsulfit in kleinen weissen bündelförmig angeordneten Krystallen aus. Quecksilberoxyd löst sich in Kaliumsulfitlösung, wobei die Hälfte des Kalis frei wird. Quecksilberchlorür bildet mit Kaliumsulfit sogleich dies Doppelsalz neben Chlorkalium und unter Abscheidung von Quecksilber. Das Salz ist in kaltem Wasser wenig löslich, die Lösung reagirt neutral. Beim Kochen derselben scheidet sich unter Entwicklung von schwefliger Säure Mercurosulfat ab, welches dann weiter zu Metall reducirt wird.

Natrium-Mercurisulfit. Es sind zwei solcher Doppelsalze bekannt.

1. Das Salz $HgSO_3 \cdot Na_2SO_3 + H_2O$ entsteht, wenn man Quecksilberchloridlösung in überschüssige Natriumsulfitlösung giesst. Beim Abdampfen der Lösung scheiden sich kleine rhomboëdrische Tafeln aus. Die Lösung derselben reagirt neutral und wird durch Jodkalium nicht gefällt (Péan de St. Gilles).

2. Das Salz $2HgSO_3 \cdot Na_2SO_3 + H_2O$ bildet sich, wenn man heiss gesättigte Lösungen von Natriumsulfit und Quecksilberchlorid, letztere im Ueberschuss, anwendet. Die Flüssigkeit wird zunächst infolge Ausscheidung von etwas Quecksilberchlorür trübe. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung scheidet sich das Salz in undeutlichen Krystallnadeln aus. Dasselbe ist weit löslicher als das vorige, und die Lösung reagirt alkalisch, Jodkalium fällt aus derselben die Hälfte des Quecksilbers als rothes Jodid. Kalilauge ist in der Kälte ohne Einwirkung, fällt aber beim Erhitzen den vierten Theil des Quecksilbers als gelbes Oxyd.

Ammonium-Mercurisulfit, $HgSO_3 \cdot (NH_4)_2SO_3$, entsteht nach Hirzel (246) durch Auflösen von gefälltem Quecksilberoxyd in concentrirter Ammoniumsulfitlösung und Verdampfen der Lösung in schönen farblosen Krystalltafeln, die sich am Licht und an der Luft zersetzen. In Wasser ist das Salz leicht löslich. Die Lösung zersetzt sich schon in der Kälte unter Entwicklung von schwefliger Säure und Abscheidung von Quecksilber. Bei Gegenwart von Ammoniak tritt indessen

selbst beim Kochen keine Zersetzung ein. Kalihydrat fällt aus der Lösung unter Ammoniakentwicklung weisses Mercuri-Oxydimercuriammoniumsulfit (s. pag. 159). Salpetersäure fällt in der Kälte einen weissen Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Entwicklung salpetriger Dämpfe wieder löst. Mit Goldchlorid, Silbernitrat, Kupfersulfat, Bleinitrat im Ueberschuss und beim Erwärmen entstehen die Amalgame der betreffenden Metalle (HIRZEL).

Cupri-Mercurisulfit, $HgSO_3 \cdot CuSO_3$, bildet sich bei der Einwirkung von Quecksilbercyanid auf Cupro-Cuprisulfit unter Ausscheidung von Kupfercyanür. Das Doppelsalz ist in Wasser mit blauer Farbe leicht löslich. Die Lösung wird beim Sieden zersetzt. Kalilauge fällt aus der Lösung Kupferhydroxyd, während Kalium-Mercurisulfit gelöst bleibt.

Mercurosulfat, Hg_2SO_4. Gleiche Theile Quecksilber und concentrirte Schwefelsäure werden gelinde erhitzt. Bevor die gesammte Menge Quecksilber umgewandelt ist, entfernt man die entstandene weisse Salzmasse und wäscht dieselbe mit kaltem Wasser. Die Temperatur bei der Bildung und dem Trocknen des Salzes darf nicht sehr hoch sein, da sich sonst Mercurisulfat bildet. Nach PLANCHE (247) kann man das Salz erhalten, indem man 18 Thle. neutrales Mercurisulfat mit 6 Thln. Wasser benetzt und mit 11 Thln. Quecksilber zusammenreibt. Man kann es auch aus einer Lösung von Mercuronitrat mit Schwefelsäure oder einem löslichen Sulfat ausfällen [H. ROSE, STÄDELER (248)] oder Mercuronitrat mit Natriumsulfat zusammenreiben und das Umsetzungsprodukt mit kaltem Wasser waschen.

Das Mercurosulfat ist ein weisses Pulver, das nach STÄDELER in monoklinen Prismen krystallisirt. Am Licht wird es grau. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer rothbraunen Flüssigkeit, welche sich schliesslich unter Entwicklung von Schwefligsäure und Sauerstoff zersetzt, zum Theil aber auch sublimirt. Durch andauernde Behandlung mit siedendem Wasser wird das Salz umgewandelt in saures Mercurosulfat, Quecksilber und ein gelbes Pulver, welches nach ROSE ein Gemenge von Quecksilber und basischem Mercurisulfat, nach PROUST und DONAVAN ein basisches Mercurosulfat ist; KANE (311) hat indessen weder ein basisches Mercuro-, noch ein basisches Mercurisalz dabei erhalten.

Das Mercurosulfat ist in Wasser schwer löslich; 1 Thl. bedarf 500 Thle. kalten und 300 Thle. siedenden Wassers zur Lösung. Leichter löst es sich in verdünnter Salpetersäure, aus dieser Lösung wird es durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Auch concentrirte heisse Schwefelsäure löst es; beim Erkalten der Lösung scheiden sich Krystalle aus; auch durch Wasser wird das Salz aus dieser Lösung gefällt.

Saures Mercurosulfat, $Hg_2SO_4 \cdot H_2SO_4$, entsteht nach BRAHAM (249) durch Einwirkung von Schwefelsäure, welche etwas Salpetersäure enthält, auf Quecksilber. Das Salz bildet rhombische Prismen, die sich an der Luft verändern.

Mercuro-Mercurisulfat, $Hg_2SO_4 \cdot 2HgSO_4$, wird nach BROOKS (251) durch gelindes Erwärmen von Mercuro-Mercurinitrat mit Natriumsulfat erhalten. Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich; er wird von Salzsäure zersetzt.

Mercurisulfat, schwefelsaures Quecksilberoxyd, $HgSO_4$. Zur Darstellung desselben behandelt man 5 Thle. Quecksilber mit 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure bei Siedehitze, bis eine Probe der entstandenen Salzmasse mit verdünnter Salzsäure nicht mehr einen Niederschlag von Quecksilberchlorür liefert. Das Salz lässt sich auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Quecksilberoxyd erhalten.

Das neutrale Mercurisulfat ist ein weisses, wasserfreies Krystallpulver. Es färbt sich beim Erhitzen gelb, dann rothbraun; bei Rothgluth zerfällt es in Quecksilber, Sauerstoff und schweflige Säure, wobei eine geringe Menge Mercurosulfat sublimirt [MOHR (252)].

Die wässrige Lösung des Salzes verändert sich allmählich, indem sich gelbes basisches Salz ausscheidet und Schwefelsäure in Lösung geht.

Die Halogenwasserstoffsäuren zersetzen das Sulfat, indem die Schwefelsäure ausgeschieden wird und das entsprechende Quecksilberhaloid entsteht. Selbst wässrige Cyanwasserstoffsäure bewirkt diese Zersetzung. Cyanwasserstoffgas giebt erst bei mässiger Wärme Quecksilbercyanid und Schwefelsäure; bei höherer Temperatur entsteht Mercurosulfat (BERZELIUS). Chlorwasserstoffgas übt nach BERZELIUS bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung aus; erhitzt man dagegen das Salz an einer Stelle, so beginnt hier die Zersetzung und pflanzt sich nun ohne weiteres Erwärmen durch die ganze Masse fort. Auch DITTE (253) giebt an, dass beim Ueberleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas über Mercurisulfat nur eine ganz geringe Gewichtszunahme desselben zu bemerken ist, weil etwas Gas in dem Salzpulver condensirt wird. Beim Erwärmen tritt unter Wärmeentwicklung Umsetzung ein. Wenn man die Temperatur in der Nähe des Verflüchtigungspunktes von Quecksilberchlorür hält, so schmilzt die Masse. Die Absorption des Chlorwasserstoffs wird geringer, hört aber bei gelindem Erwärmen zunächst nicht auf; nach vollständiger Sättigung hat die Masse die Zusammensetzung $HgSO_4 \cdot 2HCl$. Die Krystalle sind sehr hygroskopisch und in Wasser leicht löslich, ohne dass ein basisches Salz sich aus der Lösung ausscheidet. Die geschmolzene Masse sublimirt beim Erhitzen, ohne dass sich Chlorwasserstoff entwickelt. Dieselbe Verbindung lässt sich erhalten, wenn man gleiche Moleküle concentrirter Schwefel säure und Quecksilberchlorid mit einander vermischt und das Gemisch stark umrührt oder durch Erwärmen desselben die Verbindung sublimirt.

Durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Mercurisulfat entsteht die entsprechende Bromverbindung; dagegen konnte die Jodverbindung durch Behandlung von Quecksilberjodid mit concentrirter Schwefelsäure nicht gebildet werden (DITTE).

Nach SOUVILLE (239) entsteht indessen ein Mercurijodosulfat, $HgJ_2 \cdot HgSO_4$, wenn man Quecksilberjodür mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, wobei sich schweflige Säure entwickelt. Die weissen, glänzenden Krystalle werden durch Wasser in Jodid und Sulfat zersetzt.

Ein gewässertes Mercurisulfat, $HgSO_4 + H_2O$, entsteht nach EISFELDT (239), wenn man eine dünne Schicht Mercurisulfat mit der grade ausreichenden Menge Wasser benetzt. Das Salz wird erst gelb und verwandelt sich dann in glänzende, farblose, quadratische Säulen. Mit mehr Wasser entsteht ein gelbes Salz, vielleicht $HgSO_4 \cdot 2HgO$.

Basisches Mercurisulfat, $HgSO_4 \cdot 2HgO$ oder Hg_3SO_6, scheidet sich, wie angegeben, allmählich aus der wässrigen Lösung des neutralen Sulfats aus, oder rascher, wenn dieses Salz mit einer grossen Menge heissem Wasser behandelt wird. Es wird ferner aus einer Lösung von Mercurinitrat mit Natriumsulfat in der Hitze ausgefällt. Es bildet ein citrongelbes Pulver vom Vol.-Gew. 6·44. Nach CAMERON (254) löst sich 1 Thl. des frisch gefällten Salzes in 32258, des bei 100° getrockneten in 43478 Thln. Wasser von 16°.

Chlor zersetzt das Salz allmählich bei gewöhnlicher Temperatur. Chlorwasserstoffgas wird von demselben unter beträchtlicher Wärmeentwicklung absor-

birt, indem sich, wenn man die Temperatur durch Abkühlung des Apparates mässigt, eine weisse krystallinische Masse von der Zusammensetzung $Hg_3SO_6 \cdot 6HCl$ bildet. Bei stärkerem Erhitzen dieser Verbindung entweicht Wasser, und es bildet sich Quecksilberchlorid und die vorhin erwähnte Verbindung, $HgSO_4 \cdot 2HCl$. Ganz ähnlich wirkt Bromwasserstoff auf das basische Salz.

Das dreibasische Mercurisulfat wird schon von BASILIUS VALENTINUS erwähnt. Es spielte zu den Zeiten der Introchemie eine grosse Rolle als Antisyphiliticum unter dem Namen *Turpethum minerale*, Mineralturbith, gelber Präcipitat. Den Namen Turpethum erhielt das Salz wegen seiner gelben Farbe, die an das Turbith genannte Harz einer orientalischen Winde *(Ipomaea Turpethum)* erinnerte. Bisweilen wird das Salz als gelbe Farbe, Mineralgelb, verwendet. Der Farbenton ist indessen nicht sehr haltbar. Dagegen giebt es im Gemisch mit Berlinerblau ein schönes Grün.

Basisches Mercurisulfat, $3HgSO_4 \cdot HgO$, entsteht, wenn man das vorige Salz mit concentrirter Salpetersäure übergiesst, wobei es sich theilweise löst, theils in obiges Salz übergeht. Die weisse Masse zersetzt sich mit Wasser wieder in das basische Salz, $HgSO_4 \cdot 2HgO$ [HOPKINS (256)].

Kalium-Mercurisulfat, $(3HgSO_4) \cdot K_2SO_4 + 2H_2O$, wird nach HIRZEL dargestellt, indem man 1 Mol. Mercurisulfat in Schwefelsäure löst und der Lösung 1 Mol. Kaliumsulfat zusetzt. Der sich anfänglich bildende Niederschlag löst sich wieder auf. Wenn man der Lösung Wasser zusetzt, bis eine dauernde Trübung erfolgt, erhält man beim Erkalten der Lösung grosse monokline Krystalle des Salzes.

Ammonium-Mercurisulfat, $3HgSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$. Man stellt durch Lösen von trockenem Mercurisulfat in heisser Schwefelsäure eine stark saure Lösung her und digerirt mit derselben die äquimoleculare Menge Ammoniumsulfat bis zum Wiederauflösen des anfangs gebildeten Niederschlages, setzt darauf nach und nach siedendes Wasser zu, bis Trübung entsteht, und lässt langsam erkalten. Man erhält dann grosse monoklinische Krystalle des Salzes, die am Licht schwarz werden [HIRZEL (246)].

Mercurisulfid-sulfat. Bei Behandlung einer sauren Mercurisulfatlösung mit Schwefelwasserstoff in einer Menge, die nicht hinreicht, um alles Sulfat in Sulfid überzuführen, bildet sich ein weisser Niederschlag von der Zusammensetzung $HgS \cdot 2HgSO_4$ [JACOBSEN (239)]. Bei 100° wird derselbe gelblich.

Ein Mercurisulfid-Mercurosulfat, $Hg_2SO_4 \cdot HgS$, wird nach PALM (257) aus der Lösung des frisch gefällten Quecksilbersulfids in concentrirter Mercuriacetatlösung durch Schwefelsäure oder Alkalisulfate als weisser Niederschlag gefällt.

Ein Mercurisulfid-sulfat, $2HgS \cdot HgSO_4$, ist von BARFOED (258) dargestellt worden. Die weisse Verbindung bildet sich, wenn die Doppelverbindung von Mercurinitrat und Quecksilbersulfid mit wasserhaltiger Schwefelsäure gelinde erwärmt wird, unter Freiwerden von Salpetersäure, während mit reinem Vitriolöl, schweflige Säure entwickelt wird.

Das Mercurisulfat bildet auch mit Quecksilberchlorid eine schmelzbare Verbindung, während das Sulfat für sich nicht schmelzbar ist [MOHR (252)].

Das Mercurijodosulfat von SOUVILLE ist schon oben erwähnt worden.

Mercuriphosphid-sulfat. Wenn Phosphorwasserstoffgas in eine Lösung von Mercurisulfat geleitet wird, so bildet sich ein gelber Niederschlag, dessen Zusammensetzung nach dem Auswaschen und Trocknen im Vacuum der Formel

$P_2Hg_3 \cdot 6HgO \cdot 4SO_3 \cdot 4H_2O$ oder $P_2Hg_3 \cdot 2HgO \cdot 4HgSO_4 + 4H_2O$ entspricht [H. Rose (260).

Mercuri-Ammoniumchlorid-Mercurisulfat, $HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2HgSO_4$, bildet sich nach Kosmann (162), wenn unschmelzbarer Präcipitat (s. pag. 151) mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser bis zur Auflösung gekocht wird. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt das Salz in weissen Blättern aus, während die Mutterlauge Mercurisulfat und Ammoniumsulfat enthält. Mit Wasser zersetzt sich das Salz und wird gelb; Kali entwickelt reichlich Ammoniak; Aether löst daraus alles Quecksilberchlorid auf.

Mercuroselenit. Die selenigsauren Alkalien und selenige Säure bringen in der Lösung von Mercuronitrat einen weissen Niederschlag hervor. Dies Salz, Hg_2SeO_3, wird beim Erhitzen gelb, schmilzt zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die bei hoher Temperatur sich verflüchtigt, und deren Dampf sich zu braunen, beim Erkalten gelben, durchsichtigen Tropfen verdichtet. Durch Salzsäure wird das Selenit unter Abscheidung von etwas Selen zersetzt (Berzelius).

Durch Erhitzen des bei 180° schmelzenden Selenits entsteht nach Köhler (245) eine dunkel ziegelrothe, undurchsichtige Masse vom Vol.-Gew. 7·35 bis 13·5°, welche der Formel des sauren Selenits, $3Hg_2O \cdot 4SeO_2$, entspricht.

Mercuriselenit. Das neutrale Salz $HgSO_3$ entsteht durch Umsetzung von Natriumselenit mit Mercurinitrat oder durch Einwirkung von (wässriger) seleniger Säure auf Quecksilberoxyd. Es bildet ein weisses, in Wasser fast unlösliches Pulver (Berzelius).

Das saure Selenit, $HgO \cdot 2SO_2$, erhält man durch Verdampfung der bei Einwirkung von wässriger seleniger Säure auf Quecksilberoxyd entstandenen Lösung. Es bildet grosse längsgestreifte Prismen, welche viel Krystallwasser enthalten und in Wasser leicht löslich sind (Berzelius).

Köhler hat durch Erhitzen von gefälltem Quecksilberoxyd mit wässriger seleniger Säure ein unlösliches, blassgelbes, basisches Selenit, $7HgO \cdot 4SeO_2$, dargestellt.

Mercuroseleniat. Selensaures Natrium ruft in Mercuronitratlösung einen weissen Niederschlag hervor, der beim Auswaschen gelb wird und dann der Formel $6Hg_2O \cdot 5SeO_3$ entspricht (Köhler).

Nach Cameron und Davy (262) ist das durch Fällung erhaltene weisse Salz, das neutrale Seleniat, Hg_2SeO_4, ein sehr lichtempfindliches Pulver, das in Wasser sehr wenig, in Salzsäure unlöslich ist.

Mercuriseleniat entsteht nach Köhler durch Kochen von wässriger Selensäure mit gefälltem Quecksilberoxyd. Beim Verdampfen der von dem unlöslichen, rothen, basischen Salz abfiltrirten Lösung erhält man das, kleine, graugelbliche Krystallwarzen bildende neutrale Salz $HgSeO_4 + H_2O$, während die unlösliche Verbindung aus einem lebhaft roth, wie basisches Bleichromat gefärbten basischen Salz $2(3HgO \cdot SeO_3) + H_2O$ besteht. Das neutrale Salz schmilzt sehr leicht beim Erhitzen und zerfällt dann in Wasser, selenige Säure, Mercuroselenit und Quecksilber. Wasser zersetzt es unter Bildung des basischen Selenits. Dieses zersetzt sich vor dem Schmelzen in Wasser, Quecksilberdampf, selenige Säure und Mercuroselenit; dann schmilzt der Rückstand und erstarrt wieder; endlich bleibt erst in stärkerer Hitze zerfallendes Quecksilberoxyd zurück.

Mercurotellurit ist ein dunkelgelber, leicht veränderlicher Niederschlag;

Mercurotellurat, durch Einwirkung von Tellursäure auf Mercuronitrat erhalten, ein braungelber Körper (Berzelius).

Mercurochromat, Hg_2CrO_4, entsteht aus dem folgenden basischen Salz, wenn dasselbe mit Salpetersäure erhitzt wird [Darby (263)]. Es bildet ein prachtvoll rothes krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen Quecksilberoxydul, Sauerstoff und Quecksilber ausgiebt, während sehr feines Chromoxyd zurückbleibt.

Das basische Mercurochromat, $4Hg_2O \cdot 3CrO_3$ oder $3Hg_2CrO_4 \cdot Hg_2O$, wird als dunkel ziegelrother Niederschlag durch Kaliumchromat aus Mercuronitratlösung gefällt.

Mercurichromat, $HgCrO_4$, entsteht, wenn etwa gleiche Theile trocknes Chromsäureanhydrid und gelbes Quecksilberoxyd mit Wasser zum Sieden erhitzt werden. Das Oxyd verschwindet, und Krystalle des Salzes schiessen an. Man trennt dieselben von der Mutterlauge, welche bei weiterer Concentration noch mehr Krystalle liefert, und trocknet zwischen Fliesspapier. Die dunkelgranatrothen Prismen zerfallen beim Glühen in Quecksilber, Sauerstoff und Chromoxyd. Sie lösen sich leicht in Salzsäure. Concentrirte Salpetersäure löst theilweise, indem eine amorphe, gelbe Verbindung zurückbleibt [GEUTHER (264)].

Basisches Mercurichromat, $HgCrO_4 \cdot HgO$, entsteht aus dem vorigen Salz durch Behandlung desselben mit Wasser.

Das basische Chromat, $HgCrO_4 \cdot 2HgO$, scheidet sich als ziegelrother Niederschlag ab, wenn man Mercurinitratlösung in Kaliumdichromatlösung giesst. Es entsteht ferner durch Kochen von Kaliumdichromatlösung mit gelbem Quecksilberoxyd.

Wenn rothes Quecksilberoxyd mit Kaliumdichromatlösung erhitzt wird, so entsteht nach MILLON (265) das basische Salz, $HgCrO_4 \cdot 3HgO$, welches dunkelviolet bis braun ist.

Ein viertes basisches Mercurichromat, $7HgO \cdot 2CrO_3$ oder $2HgCrO_4 \cdot 5HgO$, ist von GEUTHER dargestellt worden. Es entsteht, wenn das durch Kochen einer concentrirten Lösung von Kaliumdichromat mit frisch gefälltem gelbem Quecksilberoxyd erhaltene ziegelrothe Pulver, nachdem es durch Behandlung mit Wasser von hartnäckig festgehaltenem Kaliumchromat möglichst befreit worden ist, mit mässig concentrirter Salpetersäure erwärmt wird. Dasselbe Salz entsteht, wenn die Mutterlauge von den Krystallen des neutralen Salzes mit Natriumcarbonat gefällt wird und der Niederschlag erst mit Natronlauge erwärmt, dann mit Salpetersäure behandelt wird. W. CLARKE und D. STERN (250) fällten das Salz durch Zusatz von Alkalilauge zu einer Lösung des Mercurichlorid-Ammoniumdichromats (vergl. pag. 118). Dies basische Salz bildet ein gelbes, amorphes Pulver, das sich nur frisch gefällt und ohne vorher mit Natronhydrat gekocht zu sein, in concentrirter Salpetersäure auflöst. Von concentrirter Schwefelsäure wird es beim Erhitzen zersetzt; in Salzsäure löst es sich leicht.

Nach CLARKE und STERN werden aus der Lösung des Mercurochlorid-Ammoniumdichromats noch zwei basische Mercurichromate gefällt, nämlich mittelst Boraxlösung das Salz $HgCrO_4 \cdot 3HgO$, mittelst Natriumphosphatlösung das Salz $HgCrO_4 \cdot 5HgO$.

Mercurichromat-Quecksilbersulfid, $2HgCrO_4 \cdot HgS$. In der Lösung des frisch gefällten Quecksilbersulfids in Mercuriacetat rufen Chromsäure und Alkalichromate einen ockerfarbenen Niederschlag hervor. Das Salz kann ferner durch Digestion frisch gefällten Quecksilbersulfids mit der Lösung von gefälltem Quecksilberoxyd in Chromsäure und vorsichtiges Trocknen der Masse bei nicht über 30° dargestellt werden. Der Körper explodirt sehr heftig beim Reiben, Schlagen und Erhitzen. Schwefelsäure, ebenso Salz- und Salpetersäure zersetzen denselben unter Freimachen von Chromsäure und Bildung weisser Verbindungen. Alkalilösungen färben das Salz orange, dann schwarz; schneller geschieht dies durch Ammoniak [PALM (267)].

Mercuromolybdat, $Hg_2O \cdot 2MoO_3$ oder $Hg_2Mo_2O_7$, scheidet sich nach STRUVE (268) auf Zusatz von Mercuronitrat zu einer Lösung von Kaliumtrimolybdat als gelblichweisser Niederschlag aus, der nach fortgesetztem Auswaschen in goldgelbe, mikroskopische Nadeln des neutralen Salzes Hg_2MoO_4 übergeht.

Mercuri-Ammoniummolybdat. Fein vertheiltes Quecksilberoxyd wird durch Erwärmen mit einer concentrirten Lösung von saurem (?) Ammonium-

molybdat in einen gelblich-weissen Körper verwandelt, ohne dass Ammoniak frei wird und Quecksilberoxyd in Lösung geht. Beim Erhitzen des Körpers im Rohr wird derselbe gelb, dann schwarz, zuletzt scheidet sich unter Entwicklung von Quecksilberdämpfen weisse Molybdänsäure aus. Die Verbindung löst sich in Salzsäure; ebenso in warmer Ammoniumsulfitlösung. Beim Erkalten der letztern bräunlichen Lösung scheiden sich Krystalle, wahrscheinlich von Mercuriammoniumsulfit, aus (HIRZEL).

Mercurocarbonat, Hg_2CO_3. Aus Mercuronitratlösung wird durch Kaliumcarbonat ein gelber Niederschlag gefällt. Um das Salz neutral, frei von überschüssiger Basis zu erhalten, setzt man Alkalibicarbonat im Ueberschuss zu, oder besser, man giesst die Mercuronitratlösung nach und nach in frisch bereitete Alkalibicarbonatlösung. Man lässt den Niederschlag einige Zeit in der Flüssigkeit, damit sich etwa ausgeschiedenes basisches Nitrat zersetzen kann, wäscht denselben dann mit kohlensäurehaltigem Wasser aus und trocknet ihn über Schwefelsäure [SETTERBERG (269)]. Das Salz giebt leicht Kohlensäure ab und wird zu Quecksilberoxyd und Quecksilber reducirt. Diese Zersetzung geht rasch in der Wärme, auch in warmem Wasser vor sich.

Wenn Mercuronitrat mit neutralem Alkalicarbonat gefällt wird und dieses im Ueberschuss zugegen ist, so wird der Niederschlag dunkel, indem er Kohlensäure an das Alkalicarbonat abgiebt [H. ROSE (270), PFAFF]. Das so erhaltene Salz geht an der Luft in Quecksilberoxyd über (PROUST). Ammoniakwasser schwärzt den Niederschlag und giebt dann unter Abscheidung von Quecksilber eine Lösung, aus welcher sich eine weisse Verbindung von Quecksilberoxyd und Ammoniak ausscheidet [WITTSTEIN (271)].

Mercuricarbonat. Aus Mercurinitratlösung wird durch Alkalibicarbonat dreibasisches Salz, $3HgO \cdot CO_2$, gefällt, durch neutrales Alkalicarbonat dagegen das vierbasische Salz, $4HgO \cdot CO_2$. Beide Salze sind amorph, das letztere ockerfarben, das erstere dunkelbraun. Durch Aetzkali werden sie in gelbes Oxyd übergeführt. Sie lassen sich bis auf 130° erwärmen, ohne Zersetzung zu erleiden. Um sie frei von basischem Nitrat zu erhalten, muss man die Mercurinitratlösung tropfenweise in einen grossen Ueberschuss des Alkalicarbonats giessen [MILLON (272), SETTERBERG].

Mercurisulfocarbonat. Ammoniumsulfocarbonat bringt in einer Mercurisalzlösung eine gelbe Fällung hervor. Die Verbindung verliert allmählich Schwefelkohlenstoff und wird erst orange, dann grau. Im Vacuum geht dieselbe über in Schwefelquecksilber und Schwefelkohlenstoff (ZEISE).

Quecksilberborate darzustellen, ist noch nicht gelungen. Quecksilberoxydul löst sich nicht in wässriger Borsäure, und diese bringt in Mercuronitratlösung keinen Niederschlag hervor. Aus dem Abdampfrückstand kann man mittelst Alkohols die Borsäure wieder extrahiren. Natriumborat wirkt wie Natronhydrat und fällt gelbes, basisches Mercuronitrat [GROSSMANN (273)]. Auch rothes Quecksilberoxyd löst sich nicht in wässriger Borsäure, und die Mercurisalze werden durch Borsäure nicht gefällt und geben mit Borax basische Salze, die frei von Borsäure sind.

Quecksilbersilicate sind wenig bekannt. Natriumsilicat fällt Mercuronitrat weiss (WALKER), Sublimatlösung nicht; die concentrirte Lösung liefert indess kleine braune, nicht untersuchte Krystalle.

Mercuroorthophosphat, $(Hg_2)_3(PO_4)_2$, fällt als weisser Niederschlag auf Zusatz von Mercuronitratlösung zu überschüssigem Natriumphosphat. Das Salz

geht leicht in Mercuripyrophosphat über. Siedendes Wasser zersetzt es theilweise in Quecksilber und Mercuriphosphat. Ebenso wird es durch schwaches Glühen zerlegt [GERHARDT (276)].

Mercuropyrophosphat, $(Hg_2)_2P_2O_7 + H_2O$, Natriumpyrophosphat ruft in Mercuronitratlösung einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag hervor (GMELIN). Beim Glühen desselben bleibt ein Rückstand von Mercurimetaphosphat [SCHWARZENBERG (277)].

Mercuriorthophosphat, $Hg_3(PO_4)_2$, weisser Niederschlag. Man muss Mercurinitratlösung in überschüssige Natriumphosphatlösung giessen (GERHARDT). Salzsäure zersetzt das Salz. Schweflige und phosphorige Säure reduciren dasselbe unter Ausscheidung von Quecksilber. Das Salz ist löslich in heisser Salmiaklösung und in Säuren, auch in Phosphorsäure (TROMMSDORFF), frisch gefällt auch in der äquivalenten Menge Chlornatrium [LIEBIG (278)].

Mercuro-Mercuriphosphat, $7Hg_2O \cdot 14HgO \cdot 2P_2O_5 + 20H_2O$ (?), wird durch doppelte Zersetzung zwischen gepulvertem Mercuro-Mercurinitrat und Natriumphosphat gebildet [BROOKS (251)]. In feuchtem Zustande schwärzt es sich oberflächlich an der Luft.

Mercuripyrophosphat, $Hg_2P_2O_7$, weisser, gelb werdender Niederschlag aus Mercurinitratlösung und Natriumpyrophosphat [SCHWARZENBERG (277)]. Mit Quecksilberchlorid entsteht in der Wärme nach REYNOSO (279) Quecksilberoxychlorid, $4HgO \cdot HgCl_2$. Das Pyrophosphat ist in Säuren, sowie auch in Kochsalzlösung löslich.

Mercuritri- und hexametaphosphat sind weisse Niederschläge, die in Mercurinitratlösung durch die entsprechenden Natriumsalze hervorgebracht werden. Quecksilberchlorid wird nach H. ROSE durch Natriumhexametaphosphat nicht gefällt.

Mercuronitrat-phosphat, $(Hg_2)_3(PO_4)_2 \cdot Hg_2(NO_3)_2 + 2H_2O$, entsteht als weisser Niederschlag durch hinreichenden Zusatz von Dinatriumphosphat zu überschüssigem, in Salpetersäure gelöstem Mercuronitrat [GERHARDT (280)]. Der Niederschlag verschwindet zunächst wieder, bleibt dann dauernd. Das trockne Salz giebt beim Erhitzen rothe salpetrige Dämpfe aus und ein Sublimat von Quecksilberoxyd.

Mercuritriimidopyrophosphat, $Hg_2P_2(NH)_3O_4$, entsteht durch Kochen der Säure und Wasser mit Quecksilberoxyd als weisse, in Salzsäure und in Salpetersäure unlösliche Verbindung, oder durch Zusatz der Säure zu Sublimatlösung. Das weisse, körnige Pulver wird am Lichte gelb; Jodkaliumlösung färbt es roth und zieht das Quecksilber aus [GLADSTONE und HOLMES (281)].

Mercurihyposulfophosphit, $HgS \cdot P_2S$. Fein gepulvertes Quecksilbersulfid absorbirt beim Erwärmen Phosphorsulfür unter Wärmeentwickelung. Man muss einen Ueberschuss des letzteren anwenden, den man durch Ueberleiten von Wasserstoff wieder verjagt. Rothe, ziemlich unbeständige Verbindung [BERZELIUS (282)].

Ein anderes Hyposulfophosphit, $2HgS \cdot P_2S$, entsteht, wenn die vorige Verbindung vorsichtig erhitzt wird, wobei zunächst Mercurisulfophosphat sich verflüchtigt und darauf die obige Verbindung in rothen Krystallen sublimirt.

Mercurosulfophosphit entsteht nach BERZELIUS beim Erhitzen der Verbindung $HgS \cdot P_2S$ auf den Siedepunkt des Schwefels (440°). Es ist eine weissgelbe Masse von der Formel $2HgS \cdot P_2S_3$. Es zersetzt sich leicht in Hyposulfophosphit, $2HgS \cdot P_2S$, und

Mercurosulfophosphat. Dieser Körper bildet hellgelbe, durchsichtige Krystallnadeln.

Mercuroarsenit ist der durch Kaliumarsenit oder auch arsenige Säure in Mercuronitratlösung hervorgebrachte weisse Niederschlag. Derselbe ist wenig be-

ständig und wird leicht grau in Folge Ausscheidens von Quecksilber (BERZELIUS, SIMON).

Mercuriarsenit, weisser Niederschlag, der in arsenigsaurem Kalium und in Salpetersäure löslich ist.

Mercuroarseniat. Der durch Arsensäure in Mercuronitratlösung hervorgebrachte weisse Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels auflöst, wird beim Trocknen purpurfarben bis braun und hat dann nach SIMON (284) die Zusammensetzung $2Hg_2O \cdot As_2O_5 + 2H_2O$ oder $2(Hg_2HAsO_4) + H_2O$. Bei 100° giebt das Salz noch nicht Wasser ab, verliert es aber in höherer Temperatur, sodann tritt Zersetzung in Quecksilber, Sauerstoff und arsenige Säure ein. Salzsäure zersetzt das Salz schon in der Kälte, Salpetersäure beim Sieden, während dieselbe kalt einfach lösend wirkt.

Durch Einwirkung von überschüssiger Arsensäure auf Quecksilberoxyd bei Siedehitze bildet sich eine weisse, in kaltem Wasser unlösliche Masse, welche $2Hg_2O \cdot As_2O_5$ (oder Hg_2HAsO_4?) zusammengesetzt sein soll. Beim Erhitzen zerfällt das Salz in Quecksilber und Mercuriarseniat.

Wenn das vorige Salz oder wenn Quecksilberoxydul mit wässriger Arsensäure zur Trockne gebracht wird, so erfolgt nach Zerreiben des Rückstandes, Waschen des Pulvers und Trocknen desselben im Wasserbade eine weisse, amorphe Masse, die beim Glühen Quecksilber und weiter zerfallendes Mercuriarseniat liefert. Durch mässigen Zusatz von Kalilauge geht das Salz in $2(Hg_2HAsO_4) + H_2O$ über. Es löst sich in Salpetersäure, und aus der Lösung wird beim Erwärmen durch Ammoniak das eben genannte Salz gefällt. Nach SIMON ist die Zusammensetzung $Hg_2O \cdot As_2O_5$ (vielleicht $Hg_2O \cdot As_2O_5 + 2H_2O$ oder $Hg_2HAsO_4 \cdot H_3AsO_4$).

Mercuriarseniat ist ein gelber Niederschlag, der in Mercurisalzlösungen durch Alkaliarseniat oder Arsensäure gefällt wird und in überschüssiger Arsensäure, sowie in Salpetersäure löslich ist.

Mercurosulfarsenit, $2Hg_2S \cdot As_2S_3$ (oder $HgHAsS_3$), wird durch doppelte Zersetzung zwischen Mercuronitrat und Natriumsulfarsenit als schwarzer Niederschlag erhalten, welcher unter Abscheidung von Quecksilber beim Erhitzen leicht übergeht in

Mercurisulfarsenit, $2HgS \cdot As_2S_3$ (oder $HgHAsS_3$), eine schwarzbraune Masse. Ein anderes Mercurisulfarsenit, $HgS \cdot As_2S_3$, wird aus Quecksilberchloridlösung mittelst Natriumsulfarsenits als orangefarbener Niederschlag gefällt [BERZELIUS (285)].

Mercurosulfarseniat, $2Hg_2S \cdot As_2S_5$ (oder Hg_2HAsS_4), schwarzer Niederschlag, welcher beim Erhitzen übergeht in

Mercurisulfarseniat, $2HgS \cdot As_2S_5$ (oder $HgHAsS_4$). Dieser Körper wird auch durch Dinatriumsulfarseniat aus Mercurisalzlösungen gefällt. Es ist ein dunkelgelber Körper, der ohne Zersetzung sublimirt werden kann (BERZELIUS).

Mercuroarseniat-Mercuronitrat. Wenn die Lösung von Mercuroarseniat in verdünnter Salpetersäure mit Ammoniak neutralisirt wird, so fallen kleine, weisse Nadeln aus von der Zusammensetzung $(2Hg_2O \cdot As_2O_5) \cdot Hg_2(NO_3)_2$. Derselbe Körper entsteht auch durch Einwirkung von Arsensäure auf Mercuronitrat.

Mercuroantimoniat wird als orangefarbener Niederschlag aus Mercuronitratlösung mittelst Kaliumantimoniats gefällt. Die Reaction kann zur Bestimmung der Antimonsäure dienen.

Mercuriantimoniat. Durch Erhitzen von 1 Thl. Antimon und 8 Thln. Quecksilberoxyd, wobei lebhafte Wärmeentwicklung eintritt und Quecksilber abdestillirt, bleibt dies Salz als dunkelolivgrünes Pulver zurück, welches bei stärkerem Erhitzen sich zersetzt und von Alkalien und

Säuren fast gar nicht angegriffen wird. Kaliumantimoniat bringt in Mercurisalzen einen orangegelben Niederschlag hervor (BERZELIUS).

Mercurosulfantimoniat, $(Hg_2)_3(Sb_2S_4)_2$. Schwarzer Niederschlag, der mittelst des SCHLIPPE'schen Salzes (Na_3SbS_4) aus Mercurosalzlösungen gefällt wird.

Mercurisulfantimoniat, $Hg_3(SbS_4)_2$, entsteht in ähnlicher Weise als dunkelorangefarbener, nach dem Trocknen brauner Niederschlag [RAMMELSBERG (286)]. Bei grossem Ueberschuss von Sublimatlösung entsteht mit SCHLIPPE'schem Salz der weisse Körper

$$3HgS \cdot Sb_2S_5 \cdot 3HgCl_2 \cdot 3HgO,$$

der durch Kalilauge unter Bildung von Schwefelquecksilber schwarz wird. In Königswasser ist dieser Körper löslich (RAMMELSBERG).

Mercuroosmiamat, $Hg_2N_2Os_2O_5$ (?), fällt als hellgelber, amorpher Niederschlag, wenn osmiumsaures Kalium mit Mercuronitrat versetzt wird. Es ist löslich in Salpetersäure, verflüchtigt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Ueberosmiumsäuregeruch ohne Verpuffung, Unterschied von andern osmiumsauren Salzen [FRITZSCHE und STRUVE (287)].

Mercuriosmiamat entsteht durch Zersetzung des osmiumsauren Silbers mit Quecksilberchlorid. Aus der Lösung scheiden sich leicht zersetzliche Prismen ab (FRITZSCHE und STRUVE).

Ammoniakalische Quecksilberverbindungen.

Aehnlich wie Chrom, Kobalt und Platin vermag auch das Quecksilber mit Ammoniak basische Verbindungen zu bilden. Theils können diese als Additionsprodukte von Quecksilbersalzen mit Ammoniak angesehen werden. Viele dieser Körper enthalten aber nicht Stickstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse, in welchem diese Elemente im Ammoniak enthalten sind.

Ueber die Constitution dieser Verbindungen sind verschiedene Ansichten geäussert worden. KANE stellte zuerst seine Amidtheorie auf, nach welcher in diesen Körpern das einwerthige Radical Quecksilberamid $Hg \cdot (NH_2)$ enthalten ist. Diese Theorie, welche ziemlich allgemein angenommen und namentlich von MILLON und SCHRÖTTER vertheidigt wurde, dehnte man auch auf die Additionsprodukte aus. Danach würde sich z. B. die Verbindung $HgCl_2 \cdot 2NH_3$ als $Hg(NH_2)Cl \cdot NH_4Cl$ darstellen, oder $HgSO_4 \cdot 2NH_3$ als $\begin{matrix} Hg(NH_2) \\ NH_4 \end{matrix} > SO_4$.

Nachdem GRAHAM die Ansicht ausgesprochen hatte, dass der Wasserstoff des Ammoniums durch Metall vertreten werden könne, wurden von HOFMANN, WELTZIEN u. A. die ammoniakalischen Quecksilberverbindungen von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet.

Die Verbindung $HgCl_2 \cdot 2NH_3$ wird dann zu $Hg < \begin{matrix} NH_3 \cdot Cl \\ NH_3 \cdot Cl \end{matrix}$, die Verbindung $HgSO_4 \cdot 2NH_3$ zu $Hg < \begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix} > SO_4$.

Sehr gut erklärt diese Theorie gewisse sauerstoffhaltige Quecksilber-Ammoniakverbindungen. Die sogen. MILLON'sche Basis $2HgO \cdot NH_3 + H_2O$, welche nach der KANE'schen Amidtheorie mit verdoppeltem Moleculargewicht die unwahrscheinliche Constitution

$$\begin{matrix} Hg(NH_2) \\ Hg(NH_2) \end{matrix} > O \cdot 2HgO + 3H_2O$$

erhalten würde, wird zu einem Derivat des Ammoniumhydroxyds, nämlich zu $NHg_2 \cdot OH + 2H_2O$. Das Carbonat dieser Base $4HgO \cdot 2NH_3 \cdot CO_2$ wird zu: $(NHg_2)_2 \cdot CO_3 + 3H_2O$.

Weniger gut eignet sich die Ammoniumtheorie zur Formulirung von Verbindungen wie $HgCl_2 \cdot NH_3$, die man nach KANE's Theorie $Hg < \begin{matrix} (NH_2) \cdot HCl \\ Cl \end{matrix}$ schreiben würde, da man die Moleculargrösse verdoppeln müsste zu:

$$Hg\begin{matrix}\diagup NH_3Cl\\ \diagdown NH_3Cl\end{matrix}\cdot HgCl_2,$$

obgleich die Verbindung sich nicht wie ein solches Doppelsalz verhält.

Consequenter erscheint es, von der Anwendung des Doppelmoleculs Ammonium ganz abzusehen und alle hierher gehörenden Verbindungen, auch die Additionsprodukte, auf den einfachen Typus Ammonium zu beziehen. Es muss indess hervorgehoben werden, dass stricte Beweise für die Richtigkeit der durch solche Formeln ausgedrückten Constitution in den meisten Fällen nicht vorhanden sind. Immerhin wird die Uebersicht über diese zahlreiche Körpergruppe dadurch erleichtert.

Wir haben von diesem Gesichtspunkt aus zunächst monosubstituirte Ammoniumverbindungen. Dies sind solche, in welchen ein Wasserstoffatom des Ammoniums durch das einwerthige Radical HgR ersetzt ist. Die erwähnte Verbindung $HgCl_2 \cdot NH_3$ würde dann, was mit der Amidtheorie von KANE auf dasselbe hinauskommt, zu formuliren sein: $Cl - N\begin{matrix}\equiv H_3\\ \diagdown Hg \cdot Cl\end{matrix}$.

Unter den disubstituirten Ammoniumverbindungen sind mehrere Klassen zu unterscheiden. Es können zwei Wasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Atom Quecksilber oder durch ein zweiwerthiges Doppelatom Quecksilber ersetzt sein. Wir nennen diese Körper Monoquecksilber-Ammoniumverbindungen, welcher Name sowohl die Mercuri-, als auch die Mercuroderivate umfasst. Beispiele sind $Cl \cdot N\begin{matrix}= H_2\\ = Hg\end{matrix}$ und $Cl \cdot N\begin{matrix}= H_2\\ = Hg_2\end{matrix}$. Ferner ist in vielen sauerstoffhaltigen Basen dieser Gruppe das zweiwerthige Radical — Hg — O — Hg — enthalten. Zu dieser zahlreichen Untergruppe, welche wir diejenige der Monooxydiquecksilber-Ammoniumverbindungen nennen, gehört z. B. der Körper $Cl - N\begin{matrix}= H_2\\ - Hg\diagdown\\ \diagdown Hg\diagup\end{matrix}O$. Auch die oben erwähnte MILLON'sche Basis kann man hierher rechnen, wenn man sie als $NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg) \cdot OH + H_2O$ auffasst. Ja es giebt noch sauerstoffreichere hierher gehörige Verbindungen, welche das zweiwerthige Radical — Hg — O — Hg — O — Hg — enthalten. Eine solche Dioxytriquecksilber-Ammoniumverbindung würde z. B. sein: $Cl - N\begin{matrix}= H_2\\ - Hg - O\diagdown\\ \diagdown Hg - O\diagup\end{matrix}Hg$.

Dreifach substituirte Ammoniumverbindungen, die sich von den zuerst genannten Monosubstitutionsderivaten dadurch ableiten würden, dass Hg oder Hg_2 an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen tritt, sind nicht bekannt.

Dagegen kennt man tetrasubstituirte Ammoniumverbindungen in zwei Unterabtheilungen. Zunächst sind die sämmtlichen vier Wasserstoffatome des Ammoniumsalzes durch 2Hg oder $2Hg_2$ ersetzt: Diquecksilber-Ammoniumverbindungen; z. B. $Cl \cdot NHg_2$. Auch in diese Gruppe lässt sich MILLON's Basis einreihen, wenn man sie, wie es früher schon gemäss der Ammoniumtheorie geschah, als ein gewässertes Ammoniumhydroxyd $NHg_2(OH) + 2H_2O$ ansieht. Ferner kennt man in Form eines Doppelsalzes eine sauerstoffhaltige Verbindung, welche statt eines Quecksilberatoms in dem Diquecksilber-Ammonium das Radical — Hg — O — Hg — O — Hg — enthält, nämlich das Nitrat eines Dioxytetraquecksilber-Ammoniums: $NO_3 - N\begin{matrix}= Hg\\ - Hg - O\diagdown\\ \diagdown Hg - O\diagup\end{matrix}Hg$.

Wir wählen also folgende Einteilung:

1. Monosubstituirte Ammoniumverbindungen. (Quecksilberhalogen-Ammoniumsalze).
2. Disubstituirte Ammoniumverbindungen.
   a) Monoquecksilber-Ammoniumverbindungen.
   b) Monooxydiquecksilber-Ammoniumverbindungen.
   c) Dioxytriquecksilber-Ammoniumverbindungen.
3. Tetrasubstituirte Ammoniumverbindungen.
   a) Diquecksilber-Ammoniumverbindungen.
   b) Dioxytetraquecksilber-Ammoniumverbindungen.

I. Monosubstituirte Quecksilber-Ammoniumverbindungen.

1. Mercurichloridammoniumchlorid, $NH_3(HgCl)\cdot Cl$ oder Quecksilberchlorid-Ammoniak, $HgCl_2\cdot NH_3$ oder mit verdoppelter Formel: Mercuridiammonium-Quecksilberchlorid, $Hg{<}^{NH_3Cl}_{NH_3Cl}\cdot HgCl_2$. Gelinde erwärmtes Quecksilberchlorid absorbirt Ammoniakgas, ohne sein Aussehen wesentlich zu verändern. 1 Mol. $HgCl_2$ absorbirt 1 Mol. NH_3 (H. Rose). Der Körper entsteht auch durch Destillation eines Gemisches von Quecksilberoxyd und Salmiak (Mitscherlich). Man kann die Verbindung schmelzen uud sublimiren, ohne dass sich erheblich Ammoniak entwickelt. Siedendes Wasser zersetzt den Körper in Mercuriammoniumchlorid NH_2HgCl und Ammonium-Quecksilberchlorid (Kane).

$$2NH_3(HgCl)\cdot Cl = NH_2Hg\cdot Cl + HgCl_2\cdot NH_4Cl.$$

Trocknes Quecksilberchlorür absorbirt nicht Ammoniakgas.

2. Mercuribromidammoniumchlorid, $NH_3(HgBr)\cdot Br$ oder Quecksilberbromid-Ammoniak, $HgBr_2\cdot NH_3$ oder Mercuridiammonium-Quecksilberbromid, $Hg{<}^{NH_3\cdot Br}_{NH_3\cdot Br}\cdot HgBr_2$, bildet sich analog der vorigen Chlorverbindung beim Schmelzen von Quecksilberbromid im Ammoniakgasstrom [Rose (288)]. Wasser zersetzt den Körper unter Lösung von Bromammonium und Abscheidung eines gelben Pulvers, welches Ammoniak entwickelt, wenn man dasselbe mit Schwefelkalium behandelt, während Kalilauge kein Ammoniak frei macht [Rammelsberg (289)].

3. Mercurijodidammoniumjodid, $NH_3(HgJ)\cdot J$ oder Quecksilberjodid-Ammoniak, $HgJ_2\cdot NH_3$ oder Mercuridiammonium-Quecksilberjodid, $Hg{<}^{NH_3\cdot J}_{NH_3\cdot J}\cdot HgJ_2$. Durch concentrirtes Ammoniakwasser wird Quecksilberjodid in einen weissen Körper umgewandelt, der sich auflöst und durch Verdampfen der Lösung in Form kleiner weisser Nadeln erhalten werden kann, während Jodammonium gelöst bleibt (Caillot und Corriol, Rammelsberg). Bei Ueberschuss von Ammoniak bildet sich indessen alsbald die Verbindung $HgJ_2\cdot 2NH_3$ oder $Hg(NH_3J)_2$, Mercuridiammoniumjodid. Nessler (292) erhielt den Körper durch Einwirkung von concentrirter Ammoniakflüssigkeit auf eine Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium; durch überschüssiges Ammoniak entsteht wiederum $HgJ_2\cdot 2NH_3$. Rammelsberg stellte den Körper auch durch Fällen einer Lösung von Quecksilberjodid in wässrigem Schwefelantimonkalium durch Ammoniak dar. Die Verbindung kann aus Aether umkrystallisirt werden. An der Luft oder in Berührung mit Wasser giebt der Körper Ammoniak ab, so dass Quecksilberjodid zurückbleibt.

II. Disubstituirte Quecksilber-Ammoniumverbindungen.

a) Monoquecksilber-Ammoniumverbindungen. Dieselben können auch als Quecksilberverbindungen angesehen werden, in welchen eine Werthigkeit des Quecksilberatoms durch die Amidogruppe gesättigt ist.

1. Mercuroammoniumchlorid, $NH_2(Hg_2)Cl$ oder Mercurochloramid, $(Hg_2)\begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix}$. Quecksilberchlorür verwandelt sich in den genannten Körper, wenn dasselbe mit Ammoniakflüssigkeit digerirt wird, während Salmiak in Lösung geht [Kane (293)]. Die Verbindung ist schwarz, nach dem Trocknen dunkelgrau. Beim Erhitzen giebt sie Ammoniak und Stickstoff aus und bildet dann unter Erglimmen ein Sublimat von Quecksilberchlorür und Quecksilber. Beim Kochen mit Jodkaliumlösung entwickelt dieselbe allen Stickstoff als Ammoniak, mit Kalilauge nur einen Theil (Kane). Durch Chlorwasserstoff wird die Verbindung nach Ullgren (294) in ein Gemisch von Quecksilberchlorür und Salmiak verwandelt:

$$NH_2(Hg_2)Cl + 2HCl = Hg_2Cl_2 + NH_4Cl.$$

2. Mercuroammoniumbromid, $NH_2(Hg_2)Br$ oder Mercurobromamid, $Hg_2Br \cdot NH_2$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit auf Quecksilberbromür und ist der vorigen Verbindung sehr ähnlich.

3. Mercuriammoniumchlorid, $NH_2Hg \cdot Cl$ oder Mercurichloramid. Dieser als unschmelzbarer weisser Präcipitat bekannte Körper wird durch Fällen einer Sublimatlösung mit Ammoniak in sehr geringem Ueberschuss erhalten:

$$HgCl_2 + 2NH_3 = NH_2Hg \cdot Cl + NH_4Cl.$$

Es empfiehlt sich, die Quecksilberchloridlösung nach und nach in verdünnte Ammoniakflüssigkeit zu giessen, so dass letzere in geringem Ueberschuss bleibt. Wenn das Quecksilberchlorid in grossem Ueberschuss ist, so entsteht die Verbindung $NH_2HgCl \cdot HgCl_2$. Beim Erhitzen giebt das ein weisses trockenes Pulver bildende Mercuriammoniumchlorid, ohne zu schmelzen, ein Sublimat von Quecksilberchlorür unter Entwicklung von Stickstoff und Ammoniak:

$$6HgClNH_2 = 3Hg_2Cl_2 + 4NH_3 + N_2.$$

Bei sehr gelindem Erwärmen geht das Mercuriammoniumchlorid unter Entwicklung von Ammoniak in zwei andere Chloride: $NH_3(HgCl)Cl$ und $2NHg_2Cl \cdot HgCl_2$, über. Durch Wasser, besonders heisses, wird der Präcipitat zersetzt. Bei anhaltendem Waschen färbt er sich gelblich, und kocht man ihn mit Wasser, so verwandelt er sich in gelbes, körniges Oxydimercuriammoniumchlorid, $N(Hg_2O)H_2 \cdot Cl$, während Salmiak in Lösung geht:

$$2NH_2Hg \cdot Cl + H_2O = N(Hg_2O)H_2Cl + NH4Cl.$$

Alkalilauge bewirkt mit Leichtigkeit dieselbe Zersetzung, wobei natürlich aus dem Salmiak Ammoniak entwickelt wird. Wird indessen das Chloramid lange Zeit hindurch mit oft erneuter concentrirter Alkalilauge gekocht, so geht sämmt licher Stickstoff des Körpers als Ammoniak fort, und es bleibt Quecksilberoxyd zurück (Schmieder). Auch Schwefelbarium zersetzt den Körper so, dass aller Stickstoff als Ammoniak entweicht und Schwefelquecksilber entsteht. Aehnlich wirkt Jodkalium.

Beim Erhitzen des Mercuriammoniumchlorids mit Schwefel entweichen purpurrothe Dämpfe, die ein gelbes und ein rothes Sublimat von Chlorschwefelstickstoff geben [Schwarzenbach (295)]. Wenn man das Chlorid mit Jod, welches mit Alkohol befeuchtet ist, zerreibt, so bildet sich zunächst Quecksilberjodid, dann erfolgt eine heftige Explosion, wahrscheinlich infolge der Entstehung von Jodstickstoff [Rise (296)]. Ersetzt man den Alkohol durch Schwefelkohlenstoff, Chloroform,

Propyl- oder Amylalkohol oder Glycerin, so erfolgt nach SCHWARZENBACH (297) keine Explosion; ebenso nicht, wenn man Phenol zusetzt (ROSE). Ein trockenes Gemisch von Mercurichloramid und Jod explodirt für gewöhnlich nicht; FLÜCKIGER beobachtete indessen nach starkem Reiben von 3 Mol. Präcipitat und 4 At. Jod Verpuffung. Beim Befeuchten der Mischung mit Wasser tritt heftige Reaction im Sinne folgender Gleichung ein:

$$9NH_2Hg \cdot Cl + 12J = 3HgCl_2 + 6HgJ_2 + 3NH_4Cl + 2NH_3 + 4N.$$

Auch Brom und Chlor bewirken Zersetzung. Ebenso Jodäthyl und ähnliche organische Jodide [SONNENSCHEIN (298)]. Auch Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen das Mercuriammoniumchlorid [KOSMANN (299)]. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure tritt Lösung ein, und beim Verdunsten der Lösung scheiden sich weisse Krystallblättchen des Salzes $2NH_4Cl \cdot HgCl_2 \cdot 2HgSO_4$ aus. Aus der in der Wärme erhaltenen Lösung in verdünnter Salpetersäure erhält man weisse, silberglänzende Blätter des Salzes, $2HgCl_2 \cdot (NH_4)NO_3$.

4. Mercuriammoniumbromid, $NH_2Hg \cdot Br$ oder Mercuribromamid, $HgBr(NH_2)$, wird aus Quecksilberbromidlösung durch Ammoniak als weisses Pulver gefällt, welches in Wasser und Alkohol unlöslich, in Ammoniak wenig löslich ist. Es zerfällt bei vorsichtigem Erhitzen gemäss der Gleichung

$$6NH_2Hg \cdot Br = 3NH_3 + NH_3(HgBr) \cdot Br + 2NHg_2Br \cdot HgBr_2$$

bei raschem Erhitzen in Quecksilberbromür, Ammoniak und Stickgas (MITSCHERLICH).

5. Mercuroammoniumjodid, $NH_2Hg_2 \cdot J$ oder Mercurojodamid, $Hg_2J(NH_2)$, Quecksilberjodür geht in Berührung mit kaltem wässrigen Ammoniak in ein schwarzes Pulver über; mit heisser Ammoniakflüssigkeit entsteht ein schwärzliches Pulver, welches viel fein vertheiltes Quecksilber beigemengt enthält, und aus der Flüssigkeit krystallisirt Ammoniumquecksilberjodid [RAMMELSBERG (291)].

6. Mercuriammoniumchlorid-Mercurichlorid, $NH_2Hg \cdot Cl \cdot HgCl_2$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf kalte Quecksilberchloridlösung, wenn letztere in grossem Ueberschuss angewandt wird, als weisser, in Wasser unlöslicher Körper [MILLON (302)].

7. Mercuroammoniumchlorid-Chlorammonium, $NH_2Hg_2Cl \cdot NH_4Cl$ oder Quecksilberchlorür-Ammoniak, $Hg_2Cl_2 \cdot 2NH_3$ oder Mercurodiammoniumchlorid, $Hg_2 \begin{matrix} \diagup NH_3 \cdot Cl \\ \diagdown NH_3 \cdot Cl \end{matrix}$, entsteht durch Sättigen von auf nassem Wege erhaltenem Quecksilberchlorür mit Ammoniak und bildet ein schwarzes Pulver, das schon bei gelindem Erhitzen alles Ammoniak wieder verliert [H. ROSE (288), ISAMBERT (300)].

8. Mecuriammoniumchlorid-Chlorammonium, $NH_2HgCl \cdot NH_4Cl$ oder Quecksilberchlorid-Ammoniak, $HgCl_2 \cdot 2NH_3$ oder Mercuridiammoniumchlorid, $Hg \begin{matrix} \diagup NH_3 \cdot Cl \\ \diagdown NH_3 \cdot Cl \end{matrix}$. Dieser Körper ist als schmelzbarer weisser Präcipitat bekannt. Man erhält ihn durch Fällung einer aus gleichen Theilen Quecksilberchlorid und Salmiak hergestellten Lösung mit Natriumcarbonat. Nach MITSCHERLICH (301) entsteht derselbe, in Rhombendodekaëdern krystallisirt, wenn man zu einer heissen ammoniakalischen Salmiaklösung so lange Sublimatlösung setzt, als der entstehende Niederschlag sich wieder auflöst, und die Lösung dann erkalten lässt. Dieser Körper wurde früher für identisch mit dem Mercuriammoniumchlorid gehalten. Beide Verbindungen waren als weisser Präcipitat officinell. WÖHLER (303) stellte deren Verschiedenheit fest, indem er erkannte,

dass der aus Quecksilberchloridlösung mit Ammoniak erhaltene Präcipitat unschmelzbar, der aus salmiakhaltiger Quecksilberchloridlösung gefällte schmelzbar ist.

Nach KRUG (304) wird aus Sublimat-Salmiaklösung mittelst Natriumcarbonats kein Präparat von constanter Zusammensetzung gefällt, sondern er fand, dass diese abhängt von der Temperatur der Lösung und der Zeitdauer, während welcher der Niederschlag mit der Flüssigkeit in Berührung bleibt. Wird der Niederschlag bei 0° erzeugt und sogleich abfiltrirt, so hat derselbe fast genau die Zusammensetzung des unschmelzbaren Präcipitats NH_2HgCl. Aus dem Filtrat scheiden sich Krystallkrusten aus. Diese bilden nach dem Trocknen ein weisses Pulver, welches beim Erhitzen leicht schmilzt, dann Ammoniak und Stickstoff entwickelt und ein Sublimat von Quecksilberchlorid und Quecksilberchlorid-Ammoniak, $HgCl_2 \cdot NH_3$ oder Mercurichloridammoniumchlorid, $NH_3(HgCl) \cdot Cl$ liefert.

Wenn man die Sublimat-Salmiaklösung bei gewöhnlicher Lufttemperatur ausfällt, so scheidet sich ebenfalls zunächst unschmelzbarer Präcipitat aus, sodann schmelzbarer, der von jener Verbindung nichts mehr beigemengt enthält, was bei der vorigen Fällung in der Regel der Fall ist. Der sogen. weisse Präcipitat ist also immer ein Gemenge von unschmelzbarem und schmelzbarem Präcipitat und enthält von letzterem umsomehr, je höher die Fällungstemperatur war, und je länger der Niederschlag in der Flüssigkeit blieb.

Der in kleinen Rhombendodekaëdern krystallisirende Mercuridiammoniumchlorid-Salmiak schmilzt nach DUFLOS (305) bei 300° unter Entwicklung von Stickstoff und Ammoniak, wobei eine theils gummiähnliche, theils weisse undurchsichtige Masse sublimirt, welche mit Wasser Salmiak, Quecksilberchlorid und -chlorür bildet. Mit siedendem Wasser giebt der Mercuriammoniumchlorid-Salmiak ebenso wie das Mercuriammoniumchlorid gelbes Oxydimercuriammoniumchlorid, $NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg) \cdot Cl$ (KANE). Säuren, auch starke Essigsäure, lösen den schmelzbaren Präcipitat. Jod wirkt nach FLÜCKIGER (306) folgendermaassen darauf ein:

$$3(NH_2HgCl \cdot NH_4Cl) + 2J = HgCl_2 + HgCl + HgJ_2 + 3NH_4Cl + 2NH_3 + N.$$

Wenn verflüssigtes Ammoniak im Ueberschuss auf Quecksilberchlorid einwirkt, so entsteht nach WEYL (307) der dem Mercuriammoniumchlorid-Salmiak wahrscheinlich isomere Körper $2HgCl_2 \cdot 4NH_3$, vielleicht Dimercuriammoniumchlorid-Salmiak, $NHg_2Cl \cdot 3NH_4Cl$, eine weisse krystallinische Masse.

9. Ammonium-Mercuriammoniumjodid, $NH_2HgJ \cdot NH_4J$, oder Mercuridiammoniumjodid, $Hg\begin{matrix} \diagup NH_3J \\ \diagdown NH_3J \end{matrix}$, oder Ammonium-Dimercuriammoniumjodid, $NHg_2J \cdot 3NH_4J$. Nach H. ROSE absorbiren 100 Thle. Quecksilberjodid 7·01 Thle. Ammoniak. Die weiss gewordene Verbindung giebt an der Luft wieder alles Ammoniak aus. Nach WEYL entsteht die Verbindung zunächst bei der Einwirkung von verflüssigtem Ammoniak auf Quecksilberjodid und löst sich dann im überschüssigen Ammoniak. Aus der Lösung erhält man eine krystallinische Masse, die an der Luft rasch in rothes Quecksilberjodid übergeht. Nach NESSLER erhält man das Jodid in Form langer Nadeln aus der Lösung, welche nach dem Ausscheiden von Jodmercuriammoniumjodid (s. I, 3, pag. 150) beim Versetzen von Jodkalium-Quecksilberjodidlösung mit Ammoniak zurückbleibt. NESSLER giebt ferner an, dass kalt gesättigtes Ammoniakwasser Quecksilberjodid in diese Verbindung überführt. Der weisse Körper kann durch Umkrystallisiren

aus Aether in einer Ammoniakatmosphäre in langen Nadeln erhalten werden. An der Luft zerfällt der Körper in Ammoniak und Quecksilberjodid. Auch viel Wasser entzieht alles Ammoniak. Aether und Alkohol bewirken partielle Lösung. Die braune alkoholische Lösung enthält Jodammonium und Quecksilberjodid, welches durch Wasser ausfällbar ist.

10. Mercuroammoniumfluorid-Fluorammonium, $NH_2(Hg_2)Fl \cdot NH_4Fl$ oder Quecksilberfluorür-Ammoniak, $Hg_2Fl_2 \cdot 2NH_3$. Krystallisirtes Quecksilberfluorür absorbirt langsam, das aus flusssaurer Lösung mit Fluorkalium gefällte Quecksilberfluorür etwas schneller Ammoniakgas, wobei die obige schwarze, bei 100° noch ziemlich beständige Verbindung entsteht. Durch Wasser scheint dieselbe in Quecksilber und eine Quecksilberoxydverbindung zersetzt zu werden [FINKENER (308)].

11. Mercuriammonium-Mercuriarseniat, $\begin{matrix} NH_2Hg \\ Hg \end{matrix} \gt AsO_4$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniumarseniat auf Quecksilberoxyd.

12. Ammonium-Mercuriammoniumsulfat, $\begin{matrix} NH_2Hg \\ NH_4 \end{matrix} \gt SO_4$. Durch Einwirkung von kalter concentrirter Ammoniakflüssigkeit auf Mercurisulfat entstehen verschiedene Doppelsulfate (vergl. pag. 159). Wenn Mercurisulfat im Ueberschuss angewendet wird, so bildet sich nach MILLON das Sulfat von der angegebenen Zusammensetzung. Das Salz muss über Schwefelsäure getrocknet werden; es zersetzt sich mit Wasser.

Das Hydrat, $\begin{matrix} NH_2Hg \\ NH_4 \end{matrix} \gt SO_4 + H_2O$, bildet sich, wenn man gefälltes Quecksilberoxyd portionenweise in kalte Ammoniumsulfatlösung bis zur Sättigung einträgt, d. h. bis ein weisses Salz sich auszuscheiden beginnt. Beim Eindampfen in der Wärme fällt ein basisches Salz aus, beim freiwilligen Verdunsten an der Luft oder Concentriren im Vacuum erfolgen feine, glänzende, wasserhelle Nadeln von der angegebenen Zusammensetzung. Bei 115° verliert das Salz sein Krystallwasser und wird röthlich, bei stärkerem Erhitzen entsteht unter Entweichen von Ammoniak ein gelbes Sublimat, das beim Erkalten weiss wird, und Quecksilber. Mit kaltem Wasser entsteht das Doppelsalz von Oxydimercuriammoniumsulfat und Mercuriammoniumsulfat (s. pag. 159). Beim Kochen mit Wasser geht das Salz in Ammoniakturpeth, d. h. Oxydimercuriammoniumsulfat, über. Das Salz löst sich leicht in Ammoniumsulfat- und in Salmiaklösung, in Salzsäure, sowie in sehr verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt Zersetzung zu Mercurisulfat und Ammoniumsulfat. Kalilauge entwickelt leicht Ammoniak und bildet ein basisches Salz. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entsteht schliesslich Quecksilberoxyd.

b) Monooxydiquecksilber-Ammoniumverbindungen.

1. Oxydimercuri-Ammoniumoxyd, $\begin{matrix} NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg) \\ NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg) \end{matrix} \gt O$. Dieses Oxyd entsteht aus dem entsprechenden Hydroxyd durch gelindes Erwärmen. Der braune Körper zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen ohne Explosion. Derselbe ist unlöslich in Wasser und Alkohol. Durch schmelzendes Kalihydrat — nicht durch siedende concentrirte Kalilauge — wird er in Stickstoff, Quecksilber und Quecksilberoxyd zersetzt. Heisse Ammoniumnitratlösung (und ähnlich Salmiak und andere Ammoniumsalze) bewirkt Lösung unter Entwicklung von Ammoniak. Aus der Lösung scheiden sich weisse Krystalle aus, welche durch Wasser in ein grün-

lich gelbes Pulver zersetzt werden [MILLON (302)]. Dieser Körper wird von einigen als ein Hydrat des Dimercuriammoniumoxyds $(NHg_2)_2O + 2H_2O$ aufgefasst, obwohl er sich nicht wie ein Hydrat verhält.

2. Oxydimercuri - Ammoniumhydroxyd, $NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)OH$. Der Körper existirt in einer braunen und einer gelben Modification. Das gelbe, durch Digestion von Quecksilberoxyd mit wässrigem Ammoniak entstehende Hydrat, $NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg) \cdot OH + H_2O$, verliert, über Schwefelsäure stehend (MILLON), oder durch Trocknen bei 60° unter Ausschluss von Kohlensäure (HIRZEL) des Hydratwasser und bildet das braune, erdige Hydroxyd. Beim Erhitzen giebt es erst Wasser aus und verpufft dann ohne Explosion unter Entwicklung von salpetriger Säure und Quecksilberdämpfen. Aus der Luft nimmt es Kohlensäure auf und wird zu weissem Carbonat. In Salpetersäure ist es unlöslich, zerfällt aber damit zu einem weissen Pulver. Mit Salzsäure tritt beim Erwärmen Lösung ein [HIRZEL (309)]. Der Körper ist vielleicht das Hydrat des Dimercuriammoniumhydroxyds, $NHg_2 \cdot OH + H_2O$.

Das gelbe Hydroxyd entsteht beim Ueberleiten von Ammoniakgas über gelbes Quecksilberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur, wobei das Ammoniak unter Erwärmung absorbirt wird. Nach wiederholtem Zerreiben der Masse und erneuter Einwirkung des Ammoniaks, bis keine Gewichtszunahme mehr stattfindet, hat man eine Verbindung, welche auf 2 Mol. Quecksilberoxyd 1 Mol. Ammoniak enthält. Zweckmässig entwickelt man das Ammoniak aus mit Ammoniak gesättigtem Chlorsilber, welches sich in einem Schenkel einer zweischenkligen Röhre befindet, während der andere Schenkel Quecksilberoxyd enthält. Dieselbe Verbindung entsteht durch Einwirkung einer alkoholischen Ammoniaklösung auf Quecksilberoxyd.

Der Körper bildet, wenn das Licht nicht darauf hat einwirken können, ein gelbes Pulver von der Farbe des Quecksilberoxyds. Am Licht scheidet sich etwas metallisches Quecksilber aus. Das Hydroxyd absorbirt an der Luft Kohlensäure und giebt Ammoniak aus. Von Wasser oder verdünnter Schwefelsäure wird es zersetzt unter Abgabe von Ammoniak und geht in einen weissen unlöslichen Körper über. Salzsäure und Salpetersäure lösen es beim Erwärmen und bilden die entsprechenden Mercuri- und Ammoniumsalze. Bei raschem Erhitzen wird es braun und explodirt heftig (WEYL).

Einige fassen den Körper als ein Hydrat des Dimercuriammoniumoxyds, $(NHg_2)_2O + 3H_2O$ auf.

3. Einfach gewässertes Oxydimercuriammoniumhydroxyd, $NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg) \cdot OH + H_2O$ (MILLON's Basis), entsteht durch Digestion von gefälltem und getrocknetem Quecksilberoxyd mit wässrigem Ammoniak in der Kälte, rascher beim Kochen (KANE). Auf trocknem Wege bereitetes Quecksilberoxyd wird bei weitem langsamer angegriffen. Dies Hydrat wird ferner aus Oxydimercuriammoniumsalzlösungen durch überschüssiges Alkali beim Erwärmen gefällt (MILLON). Es bildet ein gelbweisses Pulver, welches am Licht sich zersetzt. Es decrepitirt beim Reiben ohne Knall und verpufft beim Erhitzen. Durch gelindes Trocknen verliert es ein Mol. Wasser (s. b) 2). Auf 130° erhitzt geht es in das Oxyd (s. b) 1) über. Es ist unlöslich in Wasser und Weingeist. In kochender Kalilauge entwickelt es Ammoniak. Es zieht die Kohlensäure der Luft an und bildet mit Säuren Salze. Gegen Ammoniaksalze verhält es sich wie das Oxyd. Beim Erhitzen in Ammoniakgas auf 150° wird es nach PLANTA-

MOUR (310) zu einem braunen Pulver, welches bei stärkerem Erhitzen unter Abgabe von Wasser und Ammoniak in rothes Quecksilberoxyd übergeht.

Einige sehen diesen Körper als ein Hydrat des Dimercuriammoniumoxyds $(NHg_2)_2O + 5H_2O$ an, so dass also der MILLON'schen Basis fünf verschiedene Formeln ertheilt worden sind:

1. $2HgO \cdot NH_3 + H_2O$.
2. $\begin{matrix} Hg(NH_2) \\ Hg(NH_2) \end{matrix} > O \cdot 2HgO + 3H_2O$.
3. $NHg_2 \cdot OH + 2H_2O$.
4. $\begin{matrix} NHg_2 \\ NHg_2 \end{matrix} > O + 5H_2O$.
5. $N(Hg \cdot O \cdot Hg) \cdot OH + H_2O$.

4. Oxydimercuriammoniumchlorid, $NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg) \cdot Cl$. Dies Salz entsteht, wenn der schmelzbare oder der unschmelzbare weisse Präcipitat mit Wasser ausgekocht wird [KANE (311)], überhaupt immer, wenn der aus Quecksilberchlorid und Ammoniak entstandene Niederschlag mit heissem Wasser behandelt wird (MILLON). Nach ULLGREN leitet man über getrocknetes Quecksilberchlorid bei 150° trockenes Ammoniakgas. Auch das Ammonium-Dimercuriammoniumchlorid $NHg_2Cl \cdot 3NH_4Cl$ geht durch kochendes Wasser in das Oxysalz über (WEYL). Dasselbe bildet ein hellgelbes schweres Pulver, welches beim Erhitzen zunächst Ammoniak, Stickstoff und Wasser, dann Kalomel und Quecksilber ausgiebt, während Quecksilberoxyd zurückbleibt (KANE). Schwefelkalium entwickelt kein Ammoniak, wie es sonst bei den Oxydimercuriammoniumsalzen meistens der Fall ist, sondern bildet Schwefelquecksilber. Jodkalium bildet Oxydimercuriammoniumjodid, welches durch einen Ueberschuss an jenem unter Freiwerden von Ammoniak theilweise zersetzt wird. Heisse concentrirte Chlornatriumlösung entwickelt mit dem Chlorid Ammoniak und nimmt Quecksilber auf [RAMMELSBERG (291)]. Mit heisser concentrirter Salpetersäure wird salpetrige Säure entwickelt [ULLGREN (294)]. Das Chlorid löst sich kaum in Wasser, leicht in Salz- oder Salpetersäure [KANE (311)].

5. Oxydimercuriammonium-Mercuriammoniumchlorid, $NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)Cl \cdot 4NH_2HgCl$. Dies Doppelsalz bildet sich nach MILLON, wenn man kochende Sublimatlösung in stark überschüssige Ammoniakflüssigkeit giesst. Gelblicher Körper.

6. Ein anderes Doppelsalz derselben Componenten,

$$2NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)Cl \cdot NH_2HgCl,$$

entsteht, wenn Mercuriammonium-Quecksilberchlorid, $NH_2HgCl \cdot HgCl_2$ (vergl. II. a. 6, pag. 152), mit kaltem Wasser ausgelaugt wird, ferner wenn Ammoniakflüssigkeit portionenweise zu viel überschüssiger heisser Sublimatlösung gesetzt wird. Gelbliches Pulver nach MILLON.

7. Saures Oxydimercuriammoniumfluorid, $NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)F \cdot HF$. Durch Fällen einer Lösung von Quecksilberfluorid in Flusssäure mit Ammoniak in geringem Ueberschuss erhielt FINKENER (308) einen sich allmählich ausscheidenden gallertartigen, beim Auswaschen körnig werdenden weissen Niederschlag, dem er die Formel $N_2H_2Hg_3F_2 \cdot HgF_2 \cdot 2H_2O$ gab. Durch Halbiren dieser Formel ergiebt sich die obige Constitution. Beim Erhitzen des Salzes mit Bleioxyd auf etwa 200° tritt folgende Reaction ein:

$$6NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)F \cdot HF + 6PbO = 6PbF_2 + 9HgO + 3Hg + 3H_2O + 4NH_3 + N_2$$

8. Oxydimercuriammoniumjodid, $NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg) \cdot J$, bildet sich durch

Ueberleiten von Ammoniakgas über Quecksilberoxyjodid bei 180° [RAMMELSBERG (291)]. Wenn man Quecksilberjodid mit heisser concentrirter Ammoniakflüssigkeit behandelt, so wird es zunächst hellfarbig, dann bei 60° braun und beim Kochen dunkel. Es ist die Zersetzung

$$2HgJ_2 + 4NH_3 + H_2O = 3NH_4J + NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)J$$

eingetreten. Aus dem Filtrat scheiden sich aber auch Nadeln der Verbindung $NH_3(HgJ) \cdot J$ ab (RAMMELSBERG). Wenn Quecksilberjodid mit Wasser übergossen und Ammoniakwasser in kleinen Theilen hinzugefügt wird, so bildet sich ein Gemisch von Oxydimercuriammoniumjodid, Quecksilberjodid und Mercurijodidammoniumjodid, aus welchem man durch Auswaschen mit Aether ersteres rein erhalten kann [NESSLER (312)]. Das Jodid entsteht ferner aus dem entsprechenden Chlorid durch Behandlung des letztern mit Jodkalium. Nach NESSLER bildet es sich auch, wenn man Kaliumquecksilberjodidlösung mit Kalilauge und Ammoniak versetzt:

$$2(HgJ_2 \cdot 2KJ) + 3KHO + NH_3 = NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)J + 7KJ + 2H_2O.$$

Diese Reaction ist quantitativ und dient zum Nachweis und zur Bestimmung von Ammoniak mittelst des sogen. NESSLER'schen Reagens.

Das Jodid ist ein braunes Pulver, welches beim Erhitzen zunächst schmilzt, dann unter Entwicklung von blauem Licht zerfällt in Quecksilber, Quecksilberjodid, Ammoniak, Stickstoff und Wasser. Mit Schwefelkaliumlösung entwickelt es allen Stickstoff als Ammoniak. Beim Erwärmen mit Jodkaliumlösung tritt Lösung unter Zersetzung ein, indem die obige Reaction in umgekehrtem Sinne stattfindet. Kochende Kalilauge entwickelt kein Ammoniak. Das Jodid löst sich in warmer Salzsäure. Aus der farblosen Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten rothe Krystalle von Quecksilberjodid und gelbe Krystalle von Quecksilberjodochlorid ab.

9. Oxydimercuriammoniumbromat, $NH_2(HgO \cdot Hg) \cdot BrO_3$, entsteht durch Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zu einer wässrigen warmen Lösung von Mercuribromat. Dasselbe ist ein gelbliches Pulver, welches sehr explosibel ist und von Schwefelalkalien leicht, von Kalihydrat kaum angegriffen wird (RAMMELSBERG (313)]. Wird auch als Hydrat des Dimercuriammoniumbromats $NHg_2 \cdot BrO_3 + H_2O$, aufgefasst.

10. Ammonium-Oxydimercuriammoniumjodat,

$$NH_2(Hg_2O \cdot Hg)JO_3 \cdot 2NH_4JO_3,$$

entseht durch längere Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf Mercurijodat. Weisses Pulver, welches sich ohne vorherige Wasser-Abgabe bei 180° plötzlich zersetzt unter Bildung von Mercurijodid [MILLON (302)]. Von Einigen für das Hydrat des Ammonium-Dimercuriammoniumjodats,

$$NHg_2JO_3 \cdot 2NH_4JO_4 + H_2O.$$

gehalten.

11. Oxydimercuroammoniumnitrat, $NH_2(Hg_2 \cdot O \cdot Hg_2)NO_3 \cdot NH_4 \cdot NO_3$. Der Niederschlag, den Ammoniak in Mercuronitratlösungen erzeugt, ist nicht, wie der von fixen Alkalien hervorgebrachte, Quecksilberoxydul, sondern stets ein Quecksilber-Ammoniak-Nitrat, aber je nach den Umständen von verschiedener Zusammensetzung und verschiedener Farbe.

Wenn die sehr verdünnte säure- und oxydfreie Lösung des Mercuronitrats rasch mit soviel verdünnter Ammoniakflüssigkeit kalt versetzt wird, dass die Flüssigkeit noch schwach sauer reagirt, so fällt ein sammtschwarzer Niederschlag aus, der möglichst schnell von der Flüssigkeit getrennt und ohne Anwendung

von Wärme bei Ausschluss von Licht getrocknet werden muss. Dies ist der als Arzneimittel seiner Zeit sehr beliebte *Mercurius solubilis Hahuemanni.* G. MITSCHERLICH fand den Körper nach der Formel $3Hg_2O \cdot 2NH_3 \cdot N_2O_5 \cdot H_2O$ zusammengesetzt, KANE gab ihm die Formel $2Hg_2O \cdot 2NH_3 \cdot N_2O_5$. LEFORT (216) fand, dass die Zusammensetzung nach der Temperatur beim Fällen und der Dauer des Auswaschens verschieden ist. Auch wies er nach, dass der Niederschlag metallisches Quecksilber enthalte, da Gold von demselben amalgamirt werde. MOHR bestätigte dies durch den Nachweis, dass das Präparat beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure, welche Salpetersäure in Freiheit setzt, rothe salpetrige Dämpfe entwickelt. WITTSTEIN (314) sah den Körper als Mercuronitratamid an, d. h. als ein Mercuronitrat, in welchem ein Salpetersäurerest NO_3 durch Amid NH_2 ersetzt ist, also $Hg_2(NH_2)NO_3$. Man kann ihn auch als Dimercuroammoniumnitrat auffassen, d. h. als Ammoniumnitrat, in welchem 2 At. Wasserstoff durch Hg_2 ersetzt sind, also als $NH_2Hg_2 \cdot NO_3$; dann würde der Körper in die Abtheilung 2a gehören. Die KANE'sche Formel würde zu

$$NH_2(Hg_2 \cdot O \cdot Hg_2) \cdot NO_3 \cdot NH_4NO_3$$

führen.

12. Oxydimercuriammoniumnitrat, $NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)NO_3$, entsteht nach SOUBEIRAN (299) durch Fällen einer heissen verdünnten Mercurinitratlösung mit Ammoniak in geringem Ueberschuss (SOUBEIRAN's ammoniakalisches Salz). Es bildet ein weisses, körniges Pulver, welches beim Erhitzen gelb wird, Stickstoff, Ammoniak, dann salpetrige Dämpfe, zuletzt Sauerstoff und Quecksilber entwickelt Es löst sich in Ammoniak, sowie in Salzsäure und wird aus diesen Lösungen durch Wasser wieder gefällt. Beim Erhitzen der salzsauren Lösung entweichen salpetrige Dämpfe (SOUBEIRAN, KANE).

13. Oxydimercuriammonium-Mercuriammoniumnitrat,

$$NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)NO_3 \cdot NH_2HgNO_3.$$

Dies Doppelsalz bildet sich, wenn eine verdünnte, freie Säure nicht enthaltende Mercurinitratlösung mit verdünnter, nicht überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt wird (MITSCHERLICH's ammoniakalisches Salz). Der milchweisse, sich sehr langsam abscheidende Niederschlag verhält sich beim Erhitzen wie das vorige Salz. Es löst sich leicht in einer Lösung von Ammoniumnitrat, welche freies Ammoniak enthält [G. E. MITSCHERLICH (316)]. Nach KANE geht es beim Kochen mit Wasser in Oxydimercuriammoniumnitrat über.

14. Ammonium-Oxydimercuriammoniumnitrat,

$$NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)NO_3 \cdot NH_4NO_3.$$

Wenn das MITSCHERLICH'sche Salz mit einem Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit erwärmt wird, unter Zusatz von Ammoniumnitrat, so löst sich ein Theil, und aus der Lösung krystallisiren beim Erkalten blassgelbe Blättchen, die nach MITSCHERLICH $2HgO \cdot 2NH_3 \cdot N_2O_5$ zusammengesetzt sind. Dieser Körper kann als Doppelverbindung von Oxydimercuriammoniumnitrat mit 1 Mol. Ammoniumnitrat angesehen werden. Das Salz wird durch Schwefelkalium, sowie durch Salzsäure zersetzt. Schwefelsäure, Ammoniak, Kalilauge sind ohne Einwirkung (G. E. MITSCHERLICH).

15. Diammonium-Oxydimercuriammoniumnitrat,

$$NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)NO_3 \cdot 2NH_4NO_3 + H_2O.$$

Wenn das MITSCHERLICH'sche Salz mit einer concentrirten Lösung von Ammonnitrat bei Siedehitze behandelt wird, so entsteht eine Lösung, aus welcher kleine glänzende Nadeln auskrystallisiren. Diese enthalten nach KANE 2 Mol. HgO

und 3 Mol. Ammonnitrat (KANE's ammoniakalisches Salz). Sie können als eine Doppelverbindung von Oxydimercuriammoniumnitrat mit 2 Mol. Ammoniumnitrat angesehen werden. Dasselbe Salz entsteht nach KANE (293) durch Kochen von Ammoniumnitratlösung mit Quecksilberoxyd. Dem Salze wird durch Wasser Ammoniumnitrat entzogen, und es hinterbleibt MITSCHERLICH's Salz.

16. Oxydimercuriammoniumsulfat, $(NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)_2SO_4$. Dieses Salz ist als Ammoniak-Turpeth schon seit langer Zeit bekannt und auf verschiedene Weise von FOURCROY, KANE, MILLON, ULLGREN, HIRZEL dargestellt worden. Es entsteht durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Mercurisulfat oder auf das basische Sulfat (Turpeth), $HgSO_4 \cdot 2HgO$. MILLON erhielt das Salz in Krystallkrusten durch Auflösen von Mercurisulfat in concentrirter Ammoniakflüssigkeit und Verdunsten der Lösung an der Luft oder über Schwefelsäure. ULLGREN (294) digerirte Turpeth mit Ammoniumsulfatlösung, HIRZEL gefälltes Quecksilberoxyd mit Ammoniumsulfat.

$$4HgO + (NH_4)_2SO_4 = [NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)]_2SO_4 + 2H_2O.$$

Nach SCHMIEDER (317) entsteht dasselbe, wenn man Ammonium-Mercuriammoniumsulfat mit Wasser auskocht, bis das Filtrat keine Reaction auf Schwefelsäure mehr giebt:

$$4\,{}^{NH_2Hg}_{NH_4}\!\!>\!SO_4 + 2H_2O = [NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)]_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4.$$

Das Salz bildet ein schweres, weisses Pulver, welches bei 115° noch unveränderlich ist. Bei stärkerem Erhitzen wird es braun und wird unter Entwicklung von Wasser, Stickgas und einer Spur Ammoniak zu Mercurosulfat (KANE). Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Salzsäure (HIRZEL), in Salpetersäure unter Entwicklung von salpetriger Säure (KANE). Nach HIRZEL und SCHMIEDER ist es in Salpetersäure unlöslich. Mit Schwefelsäure tritt Lösung ein, indem Ammonium-Mercurisulfat entsteht. Schwefelkalium entwickelt mit dem Salze Ammoniak, Kalihydrat erst nach lange fortgesetztem Kochen, wobei die Verbindung gelblich wird (HIRZEL); nach SCHMIEDER tritt schon beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge Ammoniakentwicklung ein. Es entstehen zunächst basischere Verbindungen, schliesslich Quecksilberoxyd.

17. Mercurioxydimercuriammoniumsulfit, $[NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)]_2SO_3 \cdot HgSO_3$, wird durch Kalilauge aus einer Lösung von Ammonium-Mercurisulfit als weisser Niederschlag gefällt (HIRZEL).

$$5[HgSO_3 \cdot (NH_4)_2SO_3] + 16KHO$$
$$= 8NH_3 + 8K_2SO_3 + 14H_2O + [NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)]_2SO_3 \cdot HgSO_3.$$

Das Salz wird beim Erhitzen bräunlich unter Ausgabe von schwefliger Säure. Es ist in stark überschüssiger Ammoniumsulfitlösung löslich. Salzsäure zersetzt das Salz, indem Lösung eintritt. Kalilauge entwickelt auch beim Kochen kein Ammoniak.

18. Ammonium-Oxydimercuriammoniumsulfat, ${}^{NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)}_{NH_4}\!\!>\!SO_4$.

Man versetzt concentrirtes Ammoniakwasser mit Mercurisulfat in Antheilen, aber wendet mehr Ammoniakwasser an, als bei der Darstellung von Ammonium-Mercuriammoniumsulfat (s. pag. 154) erforderlich ist. Weisse Masse, die sich mit Wasser zersetzt (MILLON).

19. Oxydimercuriammonium-Mercuriammoniumsulfat,

$$3NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)SO_4 \cdot NH_2HgSO_4.$$

Wenn das Ammonium-Mercuriammoniumsulfat, $NH_2Hg(NH_4) \cdot SO_4 + H_2O$,

feinzerrieben längere Zeit mit kaltem Wasser behandelt wird, so geht es in ein schweres weisses Pulver über, und die Lösung enthält Ammoniumsulfat. Man kann auch die zur Darstellung des genannten Salzes bereitete Lösung direct in viel kaltes Wasser giessen und den Niederschlag kalt auswaschen. Das weisse Doppelsalz wird bei 115° ohne Gewichtsverlust gelb. Stärker erhitzt, entwickelt es Wasser, dann Stickstoff und Quecksilber, und es bleibt ein Rückstand von Mercurosulfat. Kochendes Wasser entzieht dem Salz Schwefelsäure, ebenso heisse verdünnte Kalilauge, wodurch auch noch Ammoniak ausgetrieben wird, und wobei schliesslich Quecksilberoxyd zurückbleibt. Das frisch gefällte Salz löst sich leicht in Ammoniumsulfatlösung, indem es wieder in Ammonium-Mercuriammoniumsulfat übergeht. Heisse Salmiaklösung bewirkt Lösung unter Ammoniakentwicklung. Das Salz löst sich leicht in Salzsäure und sehr verdünnter Schwefelsäure, nicht in Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure (SCHMIEDER).

20. Oxydimercuroammoniumsulfat, $[NH_2(Hg_2 \cdot O \cdot Hg_2)]_2SO_4$, wird durch Ammoniak aus Mercurosulfatlösung als dunkelgraues Pulver gefällt, welches beim Erwärmen mit Wasser schweflige Säure, Ammoniak und Sauerstoff ausgiebt, während Quecksilber zurückbleibt [KANE (293)].

21. Oxydimercuriammoniumcarbonat, $[NH_2 \cdot (Hg \cdot O \cdot Hg)]_2CO_3$. Wenn man Kohlensäure in Wasser leitet, in welchem Oxydimercuriammoniumhydroxyd, $NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg) \cdot OH + H_2O$, suspendirt ist, so bildet sich das Carbonat. Die Basis entzieht auch dem Ammonium- und Kaliumbicarbonat die Hälfte seiner Kohlensäure, um das Carbonat zu bilden. Nach HIRZEL entsteht das Carbonat, wenn man gefälltes Quecksilberoxyd mit Wasser verreibt und tropfenweise mit einer Lösung von kohlensaurem Ammonium behandelt und schliesslich mit überschüssigem, wässrigem Ammoniak kurze Zeit kocht.

Das in trockenem Zustande gelblich weisse Salz verliert beim Erhitzen auf 145° 1% Wasser; bei 180—200° entweichen Ammoniak und Wasser. Es ist dann ein entschieden gelber Körper entstanden, welcher mit Säuren nicht aufbraust, obgleich die Kohlensäure noch nicht entwickelt war (MILLON). Nach HIRZEL verwandelt Salpetersäure das Salz unter Aufbrausen in das Nitrat, Schwefelsäure wirkt erst beim Kochen ein, Salzsäure zersetzt es unter Aufbrausen zu weissem Präcipitat und löst es beim Erwärmen vollständig. Das Carbonat entwickelt beim Kochen mit Kali kein Ammoniak; dies geschieht aber beim Kochen mit Jodkalium oder Schwefelkalium.

Das Hydrat, $[NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)]_2CO_3 + H_2O$, wird wie das wasserfreie Salz, aber in der Kälte und bei Lichtabschluss dargestellt. Ueber Schwefelsäure getrocknet, bildet es ein weisses, schweres Pulver, das am Licht bald grau wird und sich im übrigen wie das vorige Salz verhält (HIRZEL).

22. Oxydimercuriammoniumchromat, $[NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)]_2CrO_4$, bildet sich, wenn man das folgende Doppelsalz längere Zeit mit Ammoniak digerirt. Man wäscht das hellgelbe feine Pulver mit heissem Wasser aus.

$$[NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)]_2CrO_4 \cdot 4HgCrO_4 + 6NH_3 + H_2O$$
$$= 2[NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)]_2CrO_4 + 2(NH_4)_2CrO_4.$$

Das Salz verglimmt beim Erhitzen an der Luft unter lebhaftem Funkensprühen [HIRZEL (318)].

23. Oxydimercuriammonium-Mercurichromat,

$$[NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)]_2CrO_4 \cdot 3HgCrO_4.$$

Wenn gelbes Quecksilberoxyd wiederholt mit Ammoniumdichromatlösung zum Sieden erhitzt, getrocknet, zerrieben und gewaschen wird, so geht es allmählich

in ein unlösliches schweres, schön orangerothes Pulver über, indem neutrales Ammoniumchromat entsteht:

$$7HgO + 3(NH_4)_2Cr_2O_7 = [NH_2(Hg\cdot O\cdot Hg)]_2CrO_4\cdot 3HgCrO_4 + 2(NH_4)_2CrO_4 + 2H_2O.$$

Beim Erhitzen im Rohr zersetzt sich das Salz plötzlich an der Luft unter Funkensprühen. Kalilauge färbt das Salz heller und nimmt etwas Chromsäure auf, entwickelt aber kein Ammoniak. Jodkalium und Schwefelkalium machen allen Stickstoff als Ammoniak frei. Salzsäure löst das Salz mit rothgelber Farbe, concentrirte Salpetersäure zersetzt es, ohne zu lösen (HIRZEL).

24. Oxydimercuriammoniumosmiamat soll sich nach FRITZSCHE und STRUVE (287) als wenig beständiger Körper auf Zusatz von Ammoniak zu einem Lösungsgemisch von osmiamsaurem Kalium und Quecksilberchlorid abscheiden.

25. Oxydimercuriammonium-Mercuriphosphat, $NH_2{}^{(Hg\cdot O\cdot Hg)}_{Hg}PO_4$. Dies Salz erhielt HIRZEL durch Einwirkung einer siedenden Lösung von Diammoniumphosphat, $(NH_4)_2H\cdot PO_4$ auf frisch gefälltes Quecksilberoxyd als weisses Pulver, welches beim Erhitzen gelb wird. In höherer Temperatur zersetzt sich das Salz. Dasselbe entwickelt mit Kalilauge kein Ammoniak, wohl aber beim Erhitzen mit einer Lösung von Jodkalium oder Schwefelkalium.

c) Dioxytriquecksilberammoniumverbindungen.

1. Dioxytrimercuriammoniumchlorid, $NH_2(Hg\cdot O\cdot Hg\cdot O\cdot Hg)\cdot Cl$, entsteht, wenn man das folgende Doppelchlorid mit concentrirter Kalilauge kocht, bis es gelb und körnig geworden ist, und dann das Salz mit heissem Wasser auswäscht. Bei sehr langem Kochen mit Kalilauge bleibt reines Quecksilberoxyd zurück. Die schwere weisse Verbindung wird bei 115° gelb, ohne an Gewicht zu verlieren, dann braun, giebt Wasser aus und zersetzt sich unter Entwickelung salpetriger Dämpfe zu Kalomel und Quecksilber. Das Chlorid ist leicht löslich in verdünnter Salzsäure, schwer in verdünnter Schwefel- und Salpetersäure, nicht in concentrirter Schwefelsäure. Es löst sich in heisser Salmiaklösung unter Entwickelung von Ammoniak, in heisser Ammoniumsulfatlösung ohne solche. Schwefelwasserstoff zerlegt das Salz in Schwefelquecksilber und Salmiak [SCHMIEDER (317)].

2. Dioxytrimercuriammonium-Oxydimercuriammoniumchlorid,

$$NH_2(Hg\cdot O\cdot Hg\cdot O\cdot Hg)Cl\cdot NH_2(Hg\cdot O\cdot Hg)Cl,$$

bildet sich, wenn man Ammonium-Mercuriammoniumsulfat (s. pag. 154) in verdünnter Salzsäure löst und die Lösung in überschüssige verdünnte Kalilauge giesst, nach folgenden Gleichungen:

$$2\left(\begin{matrix}NH_2Hg\\NH_4\end{matrix}\!>\!SO_4\right) + 2HCl = \begin{matrix}NH_2Hg\\NH_4\end{matrix}\!>\!SO_4\cdot NH_2HgCl\cdot NH_4Cl + H_2SO_4$$

$$5\left(\begin{matrix}NH_2Hg\\NH_4\end{matrix}\!>\!SO_4\cdot NH_2HgCl\cdot NH_4Cl\right) + 8K_2O$$
$$= 2[NH_2(Hg\cdot O\cdot Hg\cdot O\cdot Hg)Cl\cdot NH_2(Hg\cdot O\cdot Hg)Cl] + 16NH_3 + 6KCl + 5K_2SO_4 + 2H_2O.$$

Wenn man den Niederschlag in verdünnter Salzsäure löst und die Lösung wieder in Kalilauge giesst, so fällt das Salz ohne Ammoniakentwicklung unverändert wieder aus. Das Verhalten ist das gleiche wie das der vorhergehenden Verbindung (SCHMIEDER).

3. Dioxytrimercuriammoniumnitrat, $NH_2(Hg\cdot O\cdot Hg\cdot O\cdot Hg)NO_3$, entsteht als gelbweisser Niederschlag, wenn die Lösung von Mercurinitrat mit einem

starken Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit gefällt wird. Uebrigens ist die Zusammensetzung des Niederschlags veränderlich (NESSLER, SCHRÖTTER).

4. Ammonium-Dioxytrimercuriammoniumsulfat,

$$\begin{matrix} NH_2(Hg\cdot O\cdot Hg\cdot O\cdot Hg) \\ NH_4 \end{matrix}\!\!>SO_4.$$

Man versetzt kaltes concentrirtes Ammoniakwasser in grösserer Menge als bei den Sulfaten IIa, 12, pag. 154, und IIb, 18, pag. 159, portionenweise mit Mercurisulfat bis zur Sättigung. Nach monatelangem Stehen der Lösung in einer Ammoniakatmosphäre neben Aetzkalk scheiden sich Krystalle aus, die über Schwefelsäure zu trocknen sind. Das Salz wird durch Wasser zersetzt (MILLON).

5. Dioxytrimercuriammonium-Oxydimercuriammoniumsulfat,

$$\begin{matrix} NH_2(Hg\cdot O\cdot Hg\cdot O\cdot Hg) \\ NH_2(Hg\cdot O\cdot Hg) \end{matrix}\!\!>SO_4.$$

Man löst Ammonium-Mercuriammoniumsulfat (s. pag. 154) portionenweise in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und giesst die schwefelsaure Lösung in überschüssige verdünnte Kalilauge, wobei folgende Reaction eintritt:

$$5\left(\begin{matrix} NH_2Hg \\ NH_4 \end{matrix}\!\!>SO_4\right) + 8KHO = \begin{matrix} NH_2(Hg\cdot O\cdot Hg\cdot O\cdot Hg) \\ NH_2(Hg\cdot O\cdot Hg) \end{matrix}\!\!>SO_4 + 8NH_3 + 4K_2SO_4 + 4H_2O.$$

Der weisse Niederschlag wird mit warmem Wasser ausgewaschen. Bei 115° wird das Salz ohne Gewichtsverlust gelblich. Bei stärkerem Erhitzen wird es braun und entwickelt Wasser, salpetrige Dämpfe und Quecksilber. Der rothbraune Rückstand wird beim Erkalten weiss, schmilzt erst wieder nach längerem Erhitzen, entwickelt schweflige Säure und verflüchtigt sich. Das Salz löst sich in heisser Salmiaklösung unter Ammoniakentwicklung, in Ammoniumsulfatlösung ohne solche und bildet Ammonium-Mercuriammoniumsulfat. Es löst sich ferner in verdünnter und concentrirter Salzsäure, in sehr verdünnter Schwefelsäure, nicht in Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure. Kalilauge entwickelt beim Kochen Ammoniak unter Bildung einer gelblichen Verbindung. Bei langem Kochen mit Kalilauge bleibt Quecksilberoxyd [SCHMIEDER (317)].

III. Tetrasubstituirte Quecksilber-Ammoniumverbindungen.

a) Diquecksilber-Ammoniumverbindungen.

1. Dimercuriammoniumoxyd, $(NHg_2)_2O$. Das gelbe Oxydimercuriammoniumhydroxyd, $NH_2(Hg\cdot O\cdot Hg)OH$ (s. pag. 155), giebt beim Trocknen über Schwefelsäure oder beim Erhitzen Wasser nur unter gleichzeitigem Ammoniakverlust ab; im trocknen Ammoniakstrome erhitzt, verliert es dagegen bei 80 bis 85° 2 Mol. Wasser und wird zu hellbraunem Dimercuriammoniumhydroxyd $NHg_2\cdot OH$; bei 100° und bei Lichtabschluss geht dieses dann in dunkelbraunes Oxyd über. Wenn das Ammoniak zu lange einwirkt, so bildet sich ein sehr explosiver Körper, der von Salzsäure unter Entstehung von Kalomel zersetzt wird.

Das Oxyd explodirt heftig beim Erwärmen oder durch Stoss. Mit Wasser geht es leicht in Oxydimercuriammoniumhydroxyd über. Man kann dieses wiederum entwässern, wenn man es bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von Ammoniak unter solchem Druck aussetzt, dass dieses sich verflüssigt. Andererseits bildet sich das Oxyd durch Einwirkung von verflüssigtem Ammoniak auf Quecksilberoxyd:

$$4HgO + 2NH_3 = (NHg_2)_2O + 3H_2O.$$

Salzsäure und Salpetersäure lösen das Oxyd und bilden Mercuri- und Ammoniumsalze. Kohlensäure wirkt auf das Oxyd nicht ein. Die Salze des Oxyds entstehen auf indirekte Weise. Durch längeres Kochen mit Kalilauge oder Chlorkaliumlösung wird das Oxyd zersetzt unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Quecksilberoxyd. Chlorwasserstoffgas verwandelt das Oxyd unter Wärmeentwicklung in Salmiak und Quecksilberoxyd [WEYL (319)].

2. Dimercuriammoniumhydroxyd, $NHg_2 \cdot OH$. Die Darstellung des Hydroxyds ist schon beim Oxyd angegeben. Das hellbraune Pulver ist explosiv und in Salzsäure leicht löslich. In Berührung mit Wasser wird es gelb und scheint in Oxydimercuriammoniumhydroxyd überzugehen, giebt dann aber Ammoniak an das Wasser ab und verwandelt sich in ein weisses unlösliches Pulver (WEYL).

Einige Chemiker sehen das Dimercuriammoniumhydroxyd, ferner das Oxydimercuriammoniumoxyd, das Oxydimercuriammoniumhydroxyd und das Hydrat des letzteren als Hydrate des Dimercuriammoniumoxyds an.

$$2NHg_2 \cdot OH = (NHg_2)_2O + H_2O,$$
$$[NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg)]_2O = (NHg_2)_2O + 2H_2O,$$
$$2NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg) \cdot OH = (NHg_2)_2O + 3H_2O,$$
$$2[NH_2(Hg \cdot O \cdot Hg) \cdot OH + H_2O] = (NHg_2)_2O + 5H_2O.$$

3. Dimercuriammoniumchlorid, NHg_2Cl, entsteht bei der Einwirkung von verflüssigtem Ammoniak auf das braune, durch Zusammenschmelzen von 3 Mol. Quecksilberoxyd und 1 Mol. Quecksilberchlorid erhaltene Oxychlorid:

$$3HgO \cdot HgCl_2 + 2NH_3 = 2NHg_2Cl + 3H_2O.$$

Nachdem durch Ueberleiten von Luft bei 150° über das Reactionsprodukt das überschüssige Ammoniak entfernt ist, hat man ein citrongelbes Pulver, welches selbst von siedendem Wasser nicht angegriffen wird. Von Salzsäure wird der Körper langsam gelöst; Kalilauge zersetzt denselben beim Erwärmen unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von Quecksilberoxyd. Beim Erhitzen auf 300° tritt plötzlicher Zerfall in Quecksilberchlorür, Quecksilber und Stickstoff ein (WEYL):

$$2NHg_2Cl = Hg_2Cl_2 + 2Hg + N_2.$$

Das Chlorid entsteht auch durch Behandlung des Dimercuriammoniumoxyds mit chlorwasserstoffhaltigem Alkohol.

$$(NHg_2)_2O + 2HCl = H_2O + 2NHg_2Cl.$$

4. Ammonium-Dimercuriammoniumchlorid, $NHg_2Cl \cdot NH_4Cl$, entsteht durch Behandlung von Quecksilberchlorid mit verflüssigtem Ammoniak in einer FARADAY'schen Röhre.

5. Mercuri-Dimercuriammoniumchlorid, $2(NHg_2Cl) \cdot HgCl_2$, entsteht, wenn Mercuriammoniumchlorid, $NH_2Hg \cdot Cl$, vorsichtig erhitzt wird, bis Quecksilberchlorür zu sublimiren beginnt.

$$6NH_2HgCl = 3NH_3 + HgCl_2 \cdot NH_3 + (NHg_2 \cdot Cl)_2 \cdot HgCl_2.$$

Es bildet kleine, rothe Blättchen, die sich bei etwa 400° in Stickstoff, Quecksilber und Kalomel zersetzen.

$$(NHg_2Cl)_2 \cdot HgCl_2 = N_2 + Hg + 2Hg_2Cl_2.$$

Verdünnte Schwefelsäure, Alkalilösungen, Salpetersäure, auch concentrirte, sind ohne Einwirkung auf den Körper, heisse Salzsäure löst denselben zu Salmiak und Quecksilberchlorid [E. MITSCHERLICH (301)]

$$(NHg_2Cl)_2 \cdot HgCl_2 + 8HCl = 5HgCl_2 + 2CH_4Cl.$$

6. Dimercuriammoniumjodid, NHg_2J, entsteht durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Quecksilberoxyjodid, $HgJ_2 \cdot 3HgO$, in zugeschmolzener Röhre. Braunes Pulver, welches beim Erhitzen schmilzt und sich dann schnell zersetzt. Durch kochende Kalilauge oder Chlorkaliumlösung, ferner durch Salzsäure wird es zersetzt (WEYL).

b) Dioxytetraquecksilber-Ammoniumverbindungen.

Man kennt nur eine einzige hierher gehörige Verbindung des Mercuri-Dioxytetramercuriammoniumnitrat, $[NHg(Hg \cdot O \cdot Hg \cdot O \cdot Hg)NO_3]_2 \cdot Hg(NO_3)_2$. Dieses Doppelsalz entsteht nach HIRZEL, wenn man frisch gefälltes Quecksilberoxyd mit kalter Ammoniumnitratlösung zerreibt, bis die Masse weiss geworden ist, und dann zum Kochen erhitzt. Man muss schnell filtriren und die Operation mit dem getrockneten Pulver noch einmal wiederholen. Das Salz bildet sich nach der Gleichung

$$9HgO + 4NH_4 \cdot NO_3 = 2[NHg(Hg \cdot O \cdot Hg \cdot O \cdot Hg)NO_3] \cdot Hg(NO_3)_2 + 2NH_3 + 5H_2O.$$

Die ammoniakalische Lösung enthält übrigens Quecksilber. Nach dem Trocknen bildet das Salz ein weisses, erdiges Pulver, welches beim Erhitzen gelb wird und sich dann plötzlich zersetzt, indem sich rothe Dämpfe entwickeln und ein rothgelber Körper sublimirt, der bei weiterem Erhitzen sich unter Quecksilberabscheidung zersetzt. Kalilauge färbt bei anhaltendem Kochen das Nitrat gelb und entwickelt etwas Ammoniak. Aehnlich wirkt Barytwasser, welches nach anhaltendem Kochen Quecksilberoxyd zurücklässt. Das Salz ist in Salpetersäure unlöslich, langsam löslich in heisser concentrirter Ammoniumnitratlösung. Salzsäure verwandelt das Nitrat in einen voluminösen Körper und bewirkt dann beim Erwärmen Lösung.

Analytisches Verhalten.*)

Die normalen Mercurosalze sind in der Regel weiss. Sie sind in Wasser meistens nur in Gegenwart von freier Säure löslich; von reinem Wasser werden sie zersetzt in sich auflösendes saures und ungelöstes, meistens gelb gefärbtes, basisches Salz, beim Erhitzen auch in Metall und Oxydsalz.

Die Lösungen der Mercurosalze zeigen folgendes Verhalten gegen Reagentien.

Chlorwasserstoffsäure und Chloridlösungen fällen selbst aus den verdünntesten Lösungen weisses Quecksilberchlorür, das auch in verdünnten Säuren unlöslich ist. Wenn das Filtrat noch quecksilberhaltig ist, so hatte die Lösung Mercurisalz enthalten. Durch Ammoniak, Alkalilauge oder Alkalicarbonat wird der Niederschlag schwarz. Durch Alkalicarbonat', durch die Erdalkalicarbonate, sowie auch durch Alkalicarbonat bei Gegenwart von Chlornatrium wird das Chlorür nicht zersetzt. Durch concentrirte Salzsäure wird es angegriffen, indem es in Folge der Ausscheidung von Quecksilber graulich wird und eine geringe Menge als Quecksilberchlorid in Lösung geht.

Kali- und Natronlauge fällen schwarzes Quecksilberoxydul.

Ammoniak bringt ebenfalls einen schwarzen Niederschlag hervor; ammoniakalisches Oxydul, der beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure weiss wird.

Natriumcarbonat ruft einen schmutzig weissen, bald schwarz werdenden Niederschlag hervor.

*) Anhang zur Literatur. 310) VOLHARD, Ann. 255, pag. 255. 311) ROSE, Ann. 73, pag. 256. 312) HAMPEL, Ann. 110, pag. 176. 313) LIEBIG, Ann. 85, pag. 307.

Natriumbicarbonat fällt weisses Mercurocarbonat, das beim Kochen unter Entweichen von Kohlensäure schwarz wird.

Kohlensaures Ammoniak verursacht in geringer Menge einen grauen, in grösserer Menge einen schwarzen Niederschlag.

Natriumphosphat fällt weisses Mercurophosphat.

Cyankalium oder Blausäure scheidet metallisches Quecksilber aus, während Quecksilbercyanid in Lösung geht.

Bariumcarbonat zersetzt die Mercurosalzlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem Quecksilberoxyd und Metall ausgeschieden wird.

Verdünnte Schwefelsäure fällt weisses Mercurosulfat, das im Ueberschuss der Säure ziemlich löslich ist.

Zinnchlorür fällt anfangs Chlorür, das aber bald zu grauem metallischem Quecksilber reducirt wird.

Kaliumchromat fällt auch in sehr verdünnter Lösung rothes Mercurochromat, das in Salpetersäure sehr schwer löslich ist.

Jodkalium erzeugt eine grünlich-gelbe Fällung von Quecksilberjodür, das in einem grossen Ueberschusse des Fällungsmittels sich auflöst.

Ferrocyankalium ruft einen weisen, gelatinösen Niederschlag, Ferricyankalium eine rothbraune Fällung hervor.

Gerbsäure fällt hellgelb.

Schwefelwaserstoff erzeugt sofort einen schwarzen Niederschlag von Mercurosulfid, Hg_2S.

Ebenso Schwefelammonium. Der Niederschlag ist, wenn ein Ueberschuss von Schwefelammonium angewendet war, in diesem zwar unlöslich, löst sich in diesem Falle aber in Alkalihydrat.

Zink scheidet graues, metallisches Quecksilber aus.

Die Mercurosalzlösungen bringen auf Kupfer einen grauen Fleck hervor, der durch Reiben weiss wird, indem sich Kupferamalgam bildet.

Durch Glühen der Mercurosalze im Gemisch mit Soda, oder Cyankalium Kalk, Bleioxyd im Glasröhrchen bildet sich ein graues Sublimat von Quecksilber.

Die neutralen Mercurisalze sind farblos und zerfallen meistens beim Behandeln mit viel Wasser in saure, gelöste und gelb gefärbte, basische Salze, welche sich ausscheiden. Die Lösungen des Mercurichlorids, -bromids und -cyanids zeigen ein etwas anderes Verhalten als die des Sulfats und Nitrats. Da die Oxydsalze durch Chlorwasserstoff und Chloride in Quecksilberchlorid verwandelt werden, so hat man häufig das Quecksilber als Chlorid in Lösung, dessen Verhalten das folgende ist:

Alkalihydrat fällt gelbes Quecksilberoxyd, unlöslich im Ueberschuss. Bei nicht genügender Menge Alkali fällt ein rothbrauner Niederschlag, eine Verbindung von Chlorid und Quecksilberoxyd.

Ammoniak ruft einen weissen Niederschlag von Mercuridiammoniumchlorid hervor, der in Säuren löslich ist. Diese Fällung wird auch durch Alkalihydrat bewirkt, wenn Ammoniaksalze in der Lösung sind.

Natriumcarbonat fällt eine rothbraune Verbindung von Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid. Beim Kochen mit überschüssigem Alkalicarbonat wird dieselbe gelb und geht in Oxyd über.

Natriumbicarbonat erzeugt erst nach längerer Zeit, selbst in concentrirter Lösung, eine geringe Menge eines rothen Niederschlags. Beim Kochen, oder

wenn etwas neutrales Natriumcarbonat zugegen ist, entsteht sofort eine rothbraune Fällung.

Cyankalium bewirkt keine Fällung, indem ein lösliches Doppelsalz entsteht.

Natriumphosphat bringt erst nach langem Stehen oder beim Erhitzen eine geringe rothe Abscheidung hervor.

Zinnchlorür fällt weisses Quecksilberchlorür, das durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels zu metallischem Quecksilber reducirt wird.

Kaliumchromat bringt einen gelben, in Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag hervor.

Jodkalium fällt Quecksilberjodid, welches anfänglich gelb ist, dann bald scharlachroth wird und im Ueberschuss des Reagens löslich ist.

Oxalsäure, auch Ferricyankalium erzeugen keinen Niederschlag; ebenso wenig Bariumcarbonat, auch nicht beim Kochen.

Ferrocyankalium fällt weiss. Der Niederschlag wird beim Stehen blau, indem sich Berlinerblau bildet und Quecksilbercyanid in Lösung geht.

Schwefelwasserstoffwasser in geringer Menge bringt einen weissen, dann gelb werdenden Niederschlag hervor, der durch überschüssigen Schwefelwasserstoff in schwarzes Schwefelquecksilber übergeht. Ebenso wirkt

Schwefelammonium. Durch Sublimation verwandelt sich das schwarze Schwefelquecksilber in rothen Zinnober. Das Sulfid widersteht der Einwirkung von Salpetersäure und wird nur durch Königswasser leicht zersetzt.

Zink und Kupfer wirken auf Quecksilberchloridlösung wie auf Mercurosalzlösungen.

Eine Lösung von Quecksilbercyanid wird durch Natronhydrat, durch Ammoniak, durch Alkalicarbonat und durch Bariumcarbonat nicht gefällt. Durch Zinnchlorür entsteht ein schwarzer Niederschlag, der durch Erhitzen bei Gegenwart von Säuren in metallisches Quecksilber übergeht. Schwefelwasserstoff fällt von vornherein schwarzes Schwefelquecksilber.

Mercurinitrat kann durch wiederholtes Behandeln mit heissem Wasser in rothes Quecksilberoxyd verwandelt werden. Die saure Lösung verhält sich gegen Alkalihydrat, Cyankalium, Jodkalium, Ferricyankalium, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium wie das Chlorid.

Natriumbicarbonat erzeugt dagegen auch in verdünnter Lösung sogleich einen rothbraunen Niederschlag. Bariumcarbonat fällt sofort das Oxyd vollständig aus, Natriumphosphat sogleich einen weissen Niederschlag; ebenso Oxalsäure. Zinnchlorür erzeugt einen schwarzen Niederschlag, der auf Zusatz von Salzsäure beim Erhitzen sich in metallisches Quecksilber verwandelt.

Ammoniak fällt weisse, basische Doppelsalze, die in Salpetersäure nicht oder schwer, in Salzsäure leicht löslich sind.

Quantitative Bestimmung des Quecksilbers.

1. Reduction mittelst Zinnchlorürs. Die Lösung kann dabei das Quecksilber als Mercuro- oder Mercuriverbindung enthalten. Auch manche unlösliche Quecksilberverbindungen, wie Quecksilberchlorür, nicht aber die Sulfide, werden durch Zinnchlorür reducirt. Man wendet klare, nöthigenfalls mit Salzsäure angesäuerte Zinnchlorürlösung an, erhitzt damit zum Kochen, verschliesst den Kochkolben und lässt erkalten. Die Quecksilberkügelchen vereinigen sich leicht; man decartirt und wäscht das Quecksilber mit salzsäurehaltigem Wasser, bis das

Waschwasser nicht mehr durch Schwefelwasserstoffwasser gebräunt wird. Man spült das Quecksilber dann in einen Porzellantiegel, trocknet zunächst mit Fliesspapier, dann über Schwefelsäure und wägt. Wenn das Quecksilber sich nicht zu grösseren Kugeln vereinigt, so muss man durch ein gewogenes Filter filtriren. Die Bestimmung durch Zinnchlorür ist unsicher, wenn die Flüssigkeit Salpetersäure enthält. In diesem Falle muss man die Salpetersäure durch Erhitzen mit Salzsäure zerstören; hierbei kann sich indess Quecksilber verflüchtigen.

2. Fällung als Schwefelquecksilber. Diese Methode empfiehlt sich, da das Sulfid an der Luft unveränderlich ist, vorausgesetzt, dass keine Substanz zugegen ist, welche, wie Eisenoxyd oder salpetrige Säure, die Ausscheidung von Schwefel veranlassen können. Wenn die Lösung Quecksilberoxydul enthielt, so verliert das Schwefelquecksilber beim Trocknen durch Verflüchtigung von Quecksilber an Gewicht. Ist man der vollkommenen Reinheit des gefällten Sulfids nicht sicher, so muss man dasselbe mit Hilfe von Königswasser oder Salzsäure und Kaliumchlorat wieder in Lösung bringen und von neuem fällen, entweder wieder als Schwefelquecksilber oder durch phosphorige Säure als Quecksilberchlorür. Ebenso verfährt man, wenn man Schwefelammonium als Fällungsmittel benutzt. VOLHARD (326) empfiehlt, das mit Schwefelammonium gefällte Quecksilbersulfid in Natronlauge zu lösen und aus dieser Lösung das Sulfid in der Siedehitze mit Ammoniumnitrat zu fällen.

3. Fällung als Quecksilberchlorür. Diese Methode ist die genaueste und wird nach ROSE (327) am besten mit Hilfe von phosphoriger Säure ausgeführt. Durch diese werden die Mercurisalzlösungen, wenn sie Chlorwasserstoff enthalten, nur bis zu Chlorür reducirt. Nur beim Erhitzen und bei Gegenwart freier Säure kann die Reduction theilweise bis zu Metall eintreten. Als phosphorige Säure wendet man das Produkt an, welches durch Zerfliessen von Phosphor an feuchter Luft entsteht, oder man zersetzt Phosphorchlorür mit Wasser. Auf Zusatz derselben zu der salzsauren Lösung ist nach 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur alles Quecksilber als Chlorür abgeschieden, welches durch ein gewogenes Filter filtrirt, getrocknet und gewogen wird.

Schwieriger und nicht so vollständig, wie durch phosphorige Säure wird die Reduction zu Chlorür durch schweflige Säure bewirkt. Ebenso wenig empfiehlt sich ameisensaures Kali oder Eisenvitriol zu dieser Reduction.

4. Bestimmung durch Destillation. Trockene Quecksilberverbindungen kann man im Gemisch mit einer starken Basis, z. B. Kalk, der Destillation aus einer kleinen Retorte oder besser einem kurzen, vorn abwärts gebogenen Verbrennungsrohr unterwerfen. Flüchtige Verbindungen, wie die Chloride, selbst Schwefelquecksilber, entweichen leicht unzersetzt. Man bringt in das Gasrohr zuerst etwas Natriumbicarbonat, dann eine Schicht reinen Kalk, dann das Gemenge der Quecksilberverbindung mit reinem Kalk und schliesslich eine längere Schicht Kalk (gebrannten Marmor). Die abwärts gebogene Mündung des Rohres reicht in einen Kolben unter eine Schicht Wasser. Man erhitzt zuerst vorn den Kalk, schliesslich das Natriumbicarbonat, dessen Kohlensäure allen Quecksilberdampf aus der Röhre austreibt. Etwas Quecksilber bleibt häufig in dem Hals der Röhre sitzen. Man schneidet deshalb diesen nach Beendigung der Operation ab und spült das Quecksilber in die Vorlage. Man trocknet das Quecksilber wie gewöhnlich und wägt es im Tiegel. Man darf bei diesem Verfahren nicht Kalkhydrat statt gebrannten Kalks verwenden, weil jenes leicht zerstäubt und der

Wasserdampf bei hoher Temperatur durch Quecksilber zum Theil zersetzt wird, so dass sich etwas Quecksilberoxyd bildet.

Auf diese Weise lassen sich alle Quecksilberverbindungen zersetzen, mit Ausnahme der Jodide. Quecksilberjodiddampf wird durch glühenden Aetzkalk nicht zerlegt. Diese Verbindungen kann man aber durch Glühen mit Cyankalium (im Gemisch mit Aetzkalk) oder besser mit frei vertheiltem Kupfer zersetzen, indem man genau wie vorhin verfährt.

5. Bestimmung durch Verflüchtigung des Quecksilbers. Wenn das Quecksilber in Form eines Amalgams mit einem nicht flüchtigen Metall vorliegt, so kann man jenes durch einfaches Erhitzen abscheiden. Man benutzt eine kleine Retorte, um den Zugang der Luft auszuschliessen, wenn das Metall oxydabel ist, oder besser, man erhitzt in diesem Falle die Verbindung in einem Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrome.

6. Auf volumetrischem Wege kann man das Quecksilber dadurch bestimmen, dass man das als Chlorür gefällte Quecksilber mit einer Lösung von Jod in Jokalium schüttelt. Hierbei tritt nach HEMPEL (328) folgende Reaction ein:

$$Hg_2Cl_2 + 6KJ + J_2 = 2(HgJ_2 \cdot 2KJ) + 2KCl.$$

Wenn nun eine titrirte Lösung angewendet wird, bis das Quecksilberchlorür als Doppeljodid in Lösung gegangen ist, so kann man das zurückbleibende Jod in bekannter Weise mit Natriumthiosulfatlösung bestimmen. Hierbei muss vorher das Quecksilberchlorür filtrirt werden.

Eine solche Trennung ist nicht erforderlich, wenn man das von MOHR angegebene Verfahren anwendet. Die Quecksilberchloridlösung wird mit einer bestimmten Menge Ferro-Ammoniumsulfat versetzt und alkalisch gemacht. Es scheiden sich Quecksilberchlorür und Eisenoxyduloxyd aus; letzteres wird durch Salzsäure in Lösung gebracht und in dieser das veränderte Eisenoxydul durch Chamäleonlösung bestimmt.

Eine von LIEBIG (329) angegebene Methode beruht darauf, dass Natriumphosphat aus Mercurinitratlösung einen anfangs flockigen, später krystallinisch werdenden Niederschlag fällt, der, so lange er noch flockig ist, sich leicht in Chlornatrium löst.

$$\text{(I)}\quad 3Hg(NO_3)_2 + 2Na_2NPO_4 = Hg_3(PO_4)_2 + 4NaNO_3 + 2HNO_3.$$

$$\text{(II)}\quad Hg_3(PO_4)_2 + 6NaCl = 3HgCl_2 + 2Na_3PO_4.$$

Man bringt 25 Cbcm. einer $\frac{1}{10}$ Normal-Kochsalzlösung in ein Becherglas, setzt 3 bis 4 Cbcm. einer gesättigten Lösung von Natriumphosphat zu und lässt dann aus der Bürette so viel der zu untersuchenden Quecksilbernitratlösung zufliessen, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. In den verbrauchten Cubikcentimetern Quecksilberlösung sind dann $25 \times 0\cdot0108$ Grm. $= 0\cdot27$ Grm. Quecksilber enthalten gewesen. R. BIEDERMANN.

R

Reten,*) $C_{18}H_{18} = \begin{array}{l} CH - C_6H_4 \\ \| \qquad\quad | \\ CH - C_6H_2{}^{CH_3}_{C_3H_7} \end{array} =$

CH
HC CH
C C CH
HC
HC C C
C·C_3H_7
H_3C·C CH
C
H

Das Reten wurde 1858 von Knauss in Archangel bei der Destillation von Holztheer, der von sehr harzreichen Nadelhölzern stammte, entdeckt (1). Seine Molekular-Formel wurde von Fritsche (2) ermittelt, der dem Kohlenwasserstoff

*) 1) Fehling, Ann. Chem. 106, pag. 388. 2) Fritsche, Journ. pr. Chem. 75, pag. 281 u. 82, pag. 321. 3) Knecht, Ber. 10, pag. 2074. 4) Bamberger u. Hooker, Ann. Chem. 229, pag. 102 ff. 5) Bamberger u. Hooker, Ber. 18, pag. 1755. 6) A. G. Ekstrand, Ann. Chem. 185, pag. 75 ff. 7) Trommsdorff, Ann. der Pharm. v. Liebig, Trommsdorf u. Merck 21, pag. 126. 8) Bromeis, Ann. Chem. 37, pag. 304. 9) Clark, Ann. Chem. 103, pag. 236. 10) A. Schmid, Arch. Pharm. 3, pag. 538. 11) Wahlforss, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 73; Jahresb. 1869, pag. 501. 12) D. R. P. 43802 vom 15. Sept. 1887, Kl. 12; Ber. 21, Ref. pag. 553; siehe auch (2). 13) Pelletier und Walter, Ann. chim. phys. 67, pag. 296. 14) Dumas, compt. rend. 6, pag. 465. 15) Berthelot, Bull. soc. chim. 8, pag. 389. 16) Bamberger und Hooker, Ann. Chem. 229, pag. 116. 17) Fritzsche, Ann. Chem. 109, pag. 252. 18) Bamberger u. Looter, Ber. 20, pag. 3076. 19) Wurtz, Dictionaire de Chimie, Paris 1873. 20) Bambrger, Ber. 18, pag. 865. 21) Ekstrand, Ber. 17, pag. 696. 22) Bamberger und Hooker, Ann. Chem. 229, pag. 120 ff. 23) Bamberger, Fehling's Handwörterb. V, pag. 1210. 24) Widmann, Journ. pr. Chem. [2] 38, pag. 185. 25) Hinsberg, Ann. Chem. 237, pag. 330. 26) Bamberger u. Hooker, Ann. Chem. 229, pag. 135 ff. 27) Ekstrand, Ann. Chem. 185, pag. 104. 28) Oebbecke, Ann. Chem. 229, pag. 139. 29) Bamberger u. Hooker, Ann. Chem. 229, pag. 146.

auch den Namen gab. Die von KNECHT ausgeführte Dampfdichtebestimmung (3) bestätigte die Formel $C_{18}H_{18}$. Die Constitution des Retens wurde durch BAMBERGER und HOOKER endgültig festgestellt (4). Dieselben zeigten, dass dasselbe ein Homologes des Phenanthrens und zwar ein Methyl-Propyl- (oder Isopropyl-) derivat desselben ist (5). Das Reten bildet ein Chinon, $C_{18}H_{16}O_2$, welches die charakteristischen Reactionen der Orthodiketone zeigt und dem daher die Formel $C_{16}H_{16}{<}\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}$ zukommt. Dasselbe geht durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung in eine einbasische Säure $C_{15}H_{13}O\cdot CO{-}COOH$ und durch Chromsäuremischung in die zweibasische Säure $C_{12}H_6CO(COOH)_2$ über, welche, da sie bei der Destillation ihres Silbersalzes Diphenylenketon, $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}{>}CO$, liefert, als Dicarbonsäure des letzteren anzusehen ist. Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht weiter, dass die Säure durch schmelzendes Kali in eine Diphenyltricarbonsäure übergeht, die in Kohlendioxyd und Diphenyl zerlegt werden kann, sowie dass sie durch Natriumamalgam zu einer Dicarbonsäure reducirt wird, welche bei der Destillation mit Kalk Fluoren, $CH_2{<}\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}$ liefert.

Das Reten findet sich in der Natur als Begleiter des Fichtelits, welcher sich auf Fichtenstämmen eines Torflagers bei Redwitz in Bayern findet (2, 7, 8, 9), ferner als Bestandtheil des Erdharzes, welches man in Kiefern eines bei Usnach im Canton St. Gallen gelegenen Braunkohlenlagers gefunden und gleichzeitig mit einem zweiten Kohlenwasserstoff (den FRITSCHE für Fichtelit hält) als »Scheererit« beschrieben hat; weiter findet sich das Reten in dem mit dem Namen »Phylloretin« bezeichneten Erdharze von Fichtenstämmen der Torfmoore von Holtegaard in Dänemark; sowie in den Torflagern von Zeitelmoos bei Wunsiedel im Fichtelgebirge (10). In grösseren Mengen tritt das Reten unter den höchstsiedenden Destillationsprodukten des Theers von Nadelhölzern auf (1, 6, 11); es entsteht auch in reichlicher Menge beim Erhitzen von Harzöl, dem Produkte der trocknen Destillation von Colophonium, mit Schwefel (12).

Das natürliche Reten ist jedenfall ein Zersetzungsprodukt fossilen Harzes, da es nur in den Theilen der Torfstücke gefunden wird, in denen sich in früherer Zeit die für Nadelhölzer characteristischen Harzgänge befunden haben müssen (2); es spricht dafür auch, dass es nur aus dem Theer von Nadelhölzern gewonnen wird, sowie seine Darstellung aus Colophonium, die schon 1858 von KNAUSS und von FRITSCHE versucht worden ist.

In geringer Menge entsteht das Reten durch Reduction von Retenchinon mit glühendem Zinkstaub, sowie mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

Schliesslich sei erwähnt, dass FRITSCHE das von PELLETIER und WALTER in den Destillationsprodukten des Harzes entdeckte »Metanaphtalin« (13), das »Retisteren« DUMAS' (14), für identisch mit Reten hält.

Darstellung: 1. Aus Theertalg (6): Unter Theertalg versteht man die bei der Destillation von Holztheer zuletzt übergehenden, zu einer körnigen Masse erstarrenden Antheile; derselbe besteht seiner festen Masse nach fast ganz aus Reten. Um den Kohlenwasserstoff daraus zu gewinnen, wird der Talg zur Befreiung von anhaftendem Oele in Beutel von doppeltem Tuch gelegt und zwischen Eisenplatten mit aufgebogenen Rändern und Ausguss bei niederer Temperatur gepresst. Die Presskuchen werden zerschlagen und wiederholt zwischen Fliesspapier gepresst und durch Digestion mit wenig Aether von dem grössten Theil der noch anhaftenden

Verunreinigungen befreit; der Rückstand wird dann wiederholt mit Aether ausgewaschen und schliesslich so oft aus siedendem Weingeist umkrystallisirt, bis der Schmp. 98·5° erreicht ist.

2. Aus Colophonium: Das durch trockene Destillation von Colophonium gewonnene Harzöl wird mit etwa ¼ seines Gewichts Schwefel in einem eisernen Gefässe zweckmässig mit Rückflusskühler erhitzt, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung vorüber ist. Aus den Rückständen wird das durch Wasserstoffabspaltung aus dem im Harzöl enthaltenen Tetrahydroreten, $C_{18}H_{22}$, gebildete rohe Reten entweder durch Destillation oder Extraction mit Alkohol, Benzol, Petroläther oder andern zweckentsprechenden Lösungsmitteln gewonnen und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Reten krystallisirt in grossen, glimmerähnlichen, perlmutterglänzenden Blättern von silberweisser Farbe; der Schmelzpunkt liegt bei 98·5°, der Erstarrungspunkt bei 90°, der Siedepunkt bei 390° (15). Das geschmolzene Reten ist eine farblose, bei der geringsten Verunreinigung etwas ins Gelbe ziehende Flüssigkeit von schwach violetter Fluorescenz; beim Erstarren scheiden sich erst dünne, durchscheinende Krystallblätter ab, die sich augenblicklich in kleine Sterne umwandeln, welche aus radial verzweigten Scheiben bestehen; bei der Krystallbildung tritt Temperaturerhöhung ein.

Das spec. Gew. ist bei 16° etwa 1·13 für krystallisirtes, 1·08 für geschmolzenes und wiedererstarrtes Reten. Das Reten ist in Wasser unlöslich, Alkohol, Eisessig, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aether lösen namentlich in der Siedehitze leicht. 100 Thle. Alkohol von 95% nehmen bei gewöhnlicher Temperatur 3 Thle., beim Kochpunkt 69 Thle. Reten auf. Auch flüchtige und fette Oele sind namentlich in der Hitze gute Lösungsmittel.

Die Dampfdichte wurde = 8·28 gefunden (ber. 8·1) (3).

Reten ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Retenkrystalle sind fettig anzufühlen, geruch- und geschmacklos und werden durch den Einfluss des Sonnenlichtes auch im völlig reinen Zustande oberflächlich gelb. Beim Erhitzen fängt es bald und weit unter dem Siedepunkt als weisser Rauch zu sublimiren an; dieser besteht aus mikroskopischen Krystallschuppen; bei fortgesetztem Erhitzen an der Luft erleidet es unter Braunfärbung eine Zersetzung (6).

Kräftige chemische Reagentien wirken insbesondere beim Erwärmen heftig ein. Chlor und Brom geben bei gewöhnlicher Temperatur Additions-, bei längerer Reactionszeit und in der Hitze Substitutionsprodukte.

Gewöhnliche Salpetersäure wirkt in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher ein; rauchende Säure, sowie Salpeterschwefelsäure lösen auch in der Kälte das Reten leicht zu einer rothen Flüssigkeit auf, aus der sich beim Zusatz von Wasser ein gelber, flockiger Niederschlag abscheidet, der in Alkohol oder Eisessig gelöst, beim Verdunsten des Lösungsmittels harzig wird.

Mehrtägiges Kochen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·1 erzeugt in sehr geringen Mengen eine in heissem Wasser leicht lösliche, beim Erkalten in weissen Flocken ausfallende Säure, die voluminöse Blei- und Silbersalze und ein in feinen Nädelchen krystallisirendes Ammonsalz bildet (16).

Kaliumchlorat und Salzsäure erzeugen in der Hitze ein gelbes, zähes Harz (2).

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte langsam zu einer Disulfosäure; bei Wasserbadwärme, sowie mit Schwefeltrioxyd oder rauchender Schwefelsäure entsteht eine Trisulfosäure (6).

Kaliumpermanganat ist in saurer und alkalischer Lösung, selbst bei 150°, ohne Einwirkung; in Eisessiglösung verbrennt es das Reten (5).

Chromsäuremischung oxydirt zu Retenchinon, Essigsäure, Phtalsäure und

Kohlendioxyd (11); Chromsäure und Eisessig erzeugen vorzugsweise Retenchinon, dann Kohlendioxyd, Essigsäure, Phtalsäure, Harze und in geringer Menge zwei stark saure Körper, $C_{16}H_{16}O_3$ und $C_{18}H_{18}O_2$(?) (6), welche dem rohen Retenchinon durch Sodalösung entzogen werden. Aus dieser Lösung werden sie durch Säuren gefällt und durch Auskochen mit Barytlösung, welche die Verbindung $C_{16}H_{16}O_3$ leichter aufnimmt als die andere, getrennt.

Die Verbindung $C_{16}H_{16}O_3$ schmilzt nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 139°. Sie ist in Alkohol, Aether und Eisessig, auch in der Kälte, sehr leicht löslich; von kochendem Wasser wird nur wenig aufgenommen und beim Erkalten der Lösung in sehr feinen Schuppen wieder abgeschieden. Die Verbindung liefert schön krystallisirte Salze (6).

Das Natriumsalz, $C_{16}H_{15}NaO_3$, wird durch Digestion mit Sodalösung erhalten und bildet schöne, hellgelbe Blätter (aus heissem Wasser); kleine, sternförmig vereinigte Krystalle bei langsamer Verdunstung der wässrigen Lösung.

Das Kaliumsalz ist dem vorigen ganz ähnlich.

Das Baryumsalz, $(C_{16}H_{15}O_3)_2Ba$, aus der Säure und Barythydratlösung, bildet grosse, farblose Blätter, die schwerer löslich sind als das Natriumsalz.

Die Lösung des Natriumsalzes giebt mit Eisenchlorid, Bleiacetat, Silbernitrat krystallinische Niederschläge.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub destillirte ein anfangs grünliches, später hellrothes, nicht krystallisirendes Oel über.

Die zweite Säure, $C_{18}H_{18}O_2$(?), die erst bei wiederholtem Kochen des Gemisches mit Barytwasser in Lösung geht, krystallisirt aus Weingeist in farblosen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 222°, die bei höherer Temperatur sublimiren.

Das Natriumsalz, $C_{18}H_{17}NaO_2$, bildet grosse, gelbbraune Blätter. Mit Blei- und Silberlösungen bildet es amorphe Verbindungen.

Das Baryumsalz ist sehr schwer löslich und bildet kleine, glänzende Kystallschuppen.

Retenpikrinsäure, $C_{18}H_{18}C_6H_2(NO_2)_3OH$, wird leicht erhalten, wenn Reten mit alkoholischer, überschüssiger Pikrinsäurelösung gekocht wird. Sie bildet gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 123—24°. Die Verbindung krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. Krystallbenzol (2, 17).

Sie wird langsam durch kaltes, rascher durch warmes Wasser, durch Alkalien, sowie beim Waschen mit Alkohol (17) zersetzt.

Tetrahydroreten, $C_{18}H_{22}$ (18), wird durch Reduction von Reten mit Natrium und Amylalkohol gewonnen; es ist im Harzöl (s. o.) (?) enthalten.

Darstellung. 10 Grm. Reten werden in 150 Grm. Amylalkohol gelöst, die kochende Flüssigkeit zu 10 Grm. Natrium, welche sich in einem langhalsigen Rundkolben befinden, in continuirlichem Strahle hinzugegossen; ist alles Natrium von der stets im Sieden gehaltenen Lösung verbraucht, so giesst man dieselbe sofort in Wasser, hebt die obere Schicht ab und trocknet sie mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat. Darauf wird der Amylalkohol mit Hülfe eines Kolonnenaufsatzes abdestillirt und der Rückstand im luftverdünnten Raume fractionirt.

Das Tetrahydroreten siedet unter 50 Millim. Druck bei 280°; es ist ein wasserhelles, zähflüssiges Oel von schwach weingelber Farbe, welches bei Luftabschluss auch nach längerer Zeit flüssig bleibt; in offenen Gefässen erstarrt es allmählich blättrig krystallinisch, vermuthlich in Folge Rückbildung von Reten.

Monochlorreten, $C_{18}H_{17}Cl$ (6). Wird Reten unter einer Glasglocke bei gewöhnlicher Temperatur einem langsamen Chlorstrome ausgesetzt, so entwickelt sich Chlorwasserstoff, das Reten wird oberflächlich grün und fängt zu schmelzen an. Die blassgrüne, halb geschmolzene, an der Luft stark nach Salzsäure riechende Masse, ein Diadditionsprodukt, $C_{18}H_{18}Cl_2$(?), liefert bei der Digestion mit alkoholischem Kali Monochlorreten, $C_{18}H_{17}Cl$, als tiefrothen, dicken Syrup, der schwer löslich in Weingeist ist und darin bei schwachem Erhitzen schmilzt.

Tribromreten, $C_{36}H_{33}Br_3$(?) (6), wird dargestellt wie das vorige, nur dass an Stelle des Chlors Brom tritt. Es bildet ein beinahe festes Harz.

Dibromreten, $C_{18}H_{16}Br_2$ (6), wird erhalten, wenn man zu 1 Mol. in Wasser aufgeschwemmtem Reten nach und nach 2 Mol. Brom zusetzt. Die Reaction wird auf dem Wasserbade zu Ende geführt, dann das Produkt mit schwacher Kalilauge und darauf mit Weingeist gekocht; die so erhaltene zähe, bräunlich graue Masse wird dann mit alkoholischer Kalilauge und nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether erhitzt; das sich nun abscheidende weisse Pulver wird aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt.

Es bildet farblose Tafeln, die sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in heissem Petroläther, kaum in Aether und Alkohol löslich sind. Schmelzpunkt 180°.

Tetrabromreten, $C_{18}H_{14}Br_4$ (6), wird durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Reten bei Wasserbadwärme erhalten. Das harte Produkt wird mit verdünnter Kalilauge gekocht und dann mit Aether digerirt, darauf aus siedendem Benzol oder Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt.

Es bildet farblose, ziemlich breite Prismen vom Schmp. 210—212°.

Es ist nicht löslich in Alkohol, etwas in Aether und Eisessig, leichter in Petroleumäther und besonders in siedendem Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Dibromretentetrabromid, $C_{18}H_{16}Br_2Br_4$, erhält man durch Digestion von 1 Mol. Reten mit 5 Mol. Brom im Einschmelzrohre bei Wasserbadtemperatur. Es ist eine gelbe, zähe Substanz, die durch Digestion mit alkalischer Kalilauge ein von dem vorigen verschiedenes

Tetrabromreten, $C_{18}H_{14}Br_4$, bildet, das sich leicht in Schwefelkohlenstoff löst und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als harte, glasartige Masse zurückbleibt.

Retendisulfosäure, $C_{18}H_{16}(HSO_3)_2$ (3, 6), entsteht durch Einwirkung gleicher Volumina rauchender und concentrirter Schwefelsäure auf Reten.

Darstellung. Fein zertheiltes Reten wird in kleinen Mengen unter fleissigem Umschwenken in eine Mischung gleicher Volumina rauchender und concentrirter Schwefelsäure eingetragen; man trägt, so lange sich noch etwas löst, Reten ein. Es entwickelt sich dabei schwacher Geruch nach schwefliger Säure, und die Flüssigkeit wird braun. Nach 2—3 Wochen erstarrt Alles zu einer festen Krystallmasse, die aus langen, äusserst feinen, haarähnlich gebogenen Nadeln besteht. Die Operation wird in einem Kolben ausgeführt und gelingt am besten mit kleinen Mengen, weil dann die Säure weniger von Trisulfosäure verunreinigt ist. Die oben erwähnten Krystalle haben die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}(HSO_3)_2 + 5H_2SO_4$. Man löst sie in Wasser, neutralisirt mit Baryum- Calcium- oder Bleicarbonat und filtrirt; wegen der Schwerlöslichkeit namentlich des Blei- und des Baryumsalzes muss man mit heissem Wasser gut auswaschen. Das Filtrat wird bis zur Krystallhaut eingedampft; die sich ausscheidende Krystallmasse abgepresst und durch Umkrystallisiren gereinigt. Die freie Säure erhält man durch Zersetzen der Salze mit Schwefelwasserstoff bezw. Schwefelsäure.

Die Retendisulfosäure ist in Alkohol und in Wasser sehr leicht löslich und nur schwer krystallisirt zu erhalten; bei hinreichender Concentration erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem aus kleinen, farblosen Nadeln bestehenden Brei. Sie ist auch in Eisessig leicht löslich, woraus sie beim Verdampfen in wohlausgebildeten, sternförmig vereinigten Nadeln oder Prismen erhalten wird. In Aether ist die Säure nicht löslich.

Beim Erhitzen auf 195° wird die Säure unter Aufschwellen schwarz und entwickelt bei gesteigerter Hitze Schwefeldioxyd, während sich ein wolliges Sublimat, vielleicht Reten, abscheidet.

Schwefelsäure fällt die Disulfosäure aus ihrer wässrigen Lösung und geht, wenn längere Zeit damit in Berührung, mehrere krystallisirte Verbindungen mit ihr ein, deren höchstes Glied die obige Doppelverbindung $C_{18}H_{16}(HSO_3)_2 + 5H_2SO_4$ ist.

Salze.

Kaliumsalz, $C_{18}H_{16}(KSO_3)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°), bildet kleine, seideglänzende Nadeln, löslich in 5—6 Thln. Wasser.

Natriumsalz, $C_{18}H_{16}(NaSO_3)_2$ (bei 100°), ist dem vorigen ähnlich; löst sich in 3 bis 4 Thln. Wasser.

Ammoniumsalz ähnelt den vorigen und ist wie diese leicht löslich.

Baryumsalz, $C_{18}H_{16}(SO_3)_2Ba + \frac{H_2O \text{ (bei } 100°)}{6H_2O \text{ (bei } 15°)}$, krystallisirt in Prismen, die oft sehr lang und zu stern- oder kugelförmigen Aggregaten vereinigt sind; löst sich sehr langsam in 60—61 Thln. Wasser.

Strontiumsalz, $C_{18}H_{16}(SO_3)_2Sr + 1\frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°), gleicht dem Baryumsalz; löst sich in 24—25 Thln. Wasser.

Calciumsalz, $C_{18}H_{16}(SO_3)_2Ca + \frac{1\frac{1}{2}H_2O \text{ (bei } 100°)}{8H_2O \text{ (bei } 15°)}$, gleicht dem vorigen; löslich in 20—21 Thln. Wasser.

Magnesiumsalz, $C_{18}H_{16}(SO_3)_2Mg + 2H_2O$ (bei 100°), bildet lange, feine, oft zu wolligen Flocken vereinigte Nadeln, die sich in 25—26 Thln. Wasser lösen.

Zink- und Cadmiumsalz sind dem Magnesiumsalz ähnlich.

Kupfersalz, $C_{18}H_{16}(SO_3)_2Cu + \frac{1\frac{1}{2}H_2O \text{ (bis } 100°)}{5H_2O \text{ (bis } 15°)}$. Die Lösung ist dunkelgrün, die Krystalle stellen lange, blassgrüne, feine Nadeln dar, die beim Erhitzen auf 100° braun werden, aber an feuchter Luft schnell ihre ursprüngliche Farbe wieder gewinnen. Löslich in 3—4 Thln. Wasser.

Bleisalz, $C_{18}H_{16}(SO_3)_2Pb + H_2O$ (bei 100°), ähnelt dem Baryumsalz. Die Krystalle sind zuweilen sehr lang und unregelmässig gebogen, zuweilen wie Schuppen übereinander gelegt. Löst sich in 54—55 Thln. Wasser.

Die Retendisulfonate der gewöhnlicheren Metalle sind einander dem Ansehen nach sehr ähnlich; sie sind unlöslich in Alkohol, viel löslicher in warmem als in kaltem Wasser, werden in der Glühhitze zersetzt, wobei sich Schwefeldioxyd und Reten entwickeln.

Retendisulfondichlorid, $C_{18}H_{16}(SO_2Cl_2)$ (6), wird durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Kaliumdisulfonat gewonnen.

Darstellung. Wohl getrocknetes und fein zerriebenes Kaliumdisulfonat wird mit seinem gleichen Gewicht Phosphorpentachlorid in einem Mörser zusammengerieben. Die Umsetzung tritt bald ein, ohne dass erwärmt zu werden braucht, und die Masse wird halbflüssig. Nach beendeter Reaction wird Wasser zugesetzt, das sich abscheidende, gelbweisse Pulver mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Leinwand gepresst, mit Aether von einer gelben, klebrigen Substanz befreit und aus siedendem Eisessig umkrystallisirt.

Das Retendisulfondichlorid bildet so kleine, farblose, sternförig gruppirte prismatische Krystalle, die sich in Benzol leicht, in Aether wenig lösen. Schmp. 175°. Bei stärkerem Erhitzen tritt Schwärzung und Entwicklung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd ein. Das Chlorid wird von siedendem Wasser wenig angegriffen; auch beim Erhitzen im Einschmelzrohr mit Wasser auf 140° zeigt es keine merkliche Veränderung; bei 160° jedoch tritt schnell völlige Zersetzung in Chlorwasserstoff und Disulfonsäure ein. Von siedender Kalilauge wird das Chlorid langsam zersetzt.

Retentrisulfosäure, $C_{18}H_{15}(HSO_3)_3$, entsteht beim Erwärmen von Reten mit rauchender Schwefelsäure oder mit einer Mischung von dieser mit gewöhnlicher Säure auf dem Wasserbade.

Darstellung. Reten wird in kleinen Portionen in auf dem Wasserbade erwärmte rauchende Schwefelsäure eingetragen, so lange es davon gelöst wird. Die Flüssigkeit wird unter

Schwefeldioxydentwicklung braun. Nach Beendigung der Reaction wird die erkaltete Flüssigkeit nicht krystallinisch, sondern stellt ein zähes Liquidum dar. Man verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit Baryumcarbonat und colirt. Man dampft die Lösung stark ein und bringt sie durch Eiskühlung zum Krystallisiren.

Die Trisulfosäure ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig und erstarrt bei hinreichender Concentration zu einem Schleim von kleinen, prismatischen Krystallen. Die Säure wird durch Schwefelsäure aus ihrer concentrirten Lösung nicht gefällt.

Salze.

Baryumsalz, $[C_{18}H_{15}(SO_3)_3]_2Ba_3 + \frac{3H_2O \text{ (bei } 100°)}{18H_2O \text{ (bei } 15°)}$, bildet einen Schleim von haarfeinen, farblosen Nadeln, die in 15—16 Thln. Wasser, oder auch lange, prismatische Krystalle, die in 11—12 Thln. Wasser löslich sind.

Bleisalz, $[C_{18}H_{15}(SO_3)_3]_2Pb_3 + \frac{3H_2O \text{ (bei } 100°)}{18H_2O \text{ (bei } 15°)}$, bildet eine schleimige Masse von haarfeinen Nadeln, die etwas löslicher als das Baryumsalz sind.

Eine Trisulfosäure des Retens scheint sich auch zu bilden, wenn Schwefeltrioxyd bei gewöhnlicher Temperatur auf Reten einwirkt. Das Reten wird auf eine Schale ausgebreitet, eine Glaskugel mit krystallisirtem Anhydrid dabei gestellt und über beide eine Glasglocke gestülpt. Das Reten wird allmählich schwarz und löst sich zum Theil auf. Ist alles Anhydrid verschwunden, so verarbeitet man die Säure wie oben angegeben. Man erhält dabei ein grauweisses, nicht krystallinisches Baryumsalz, das ganz verschieden von dem obigen ist.

Beim Erhitzen von Reten mit concentrirter Schwefelsäure auf 170—180° soll

Sulforeten (2), $C_{18}H_{16}SO_2 + 2H_2O$ (19), entstehen. Doch konnte diese Verbindung später nicht erhalten werden (6).

Retenchinon, $C_{18}H_{16}O_2 = \begin{matrix} CO - C_6H_4 \\ | \quad\quad | \\ CO - C_6H_2 \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} \end{matrix}$, wurde von WAHLFORSS (11) aus Reten und Chromsäuremischung, später von EKSTRAND (6) aus Reten, Chromsäure und Eisessig dargestellt. Ersterer gab der Verbindung auf Grund der irrthümlichen Formel $C_{16}H_{14}O_2$ den Namen »Dioxyretisten«.

Darstellung (4). Man löst 10 Grm. Reten in 35 Cbcm. Eisessig und giebt zu der lauwarmen Lösung die erkaltete Lösung von 19 Grm. Chromsäure in 100 Cbcm. Eisessig langsam durch den Rückflusskühler hinzu. Nach 1—2stündigem Kochen ist die Lösung rein grün und die Gasentwicklung beendet. Nach dem Erkalten hat sich der weitaus grösste Theil des Retenchinons, an Boden und Wandung des Gefässes haftend, als ein Haufwerk langer, orangerother, metallisch glänzender Prismen abgeschieden, von welchen die darüber befindliche Lösung leicht abgegossen werden kann; man wäscht mit 80proc. Weingeist aus, bis derselbe rein orangegelb abfliesst. Das zurückbleibende Chinon ist analysenrein; gleichzeitig gebildete Säuren (s. o.) und Harze bleiben in der Eisessigmutterlauge. Ausserdem enthält dieselbe noch 5—6 § Chinon, welches durch theilweises Abdestilliren des Lösungsmittels, mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und successive Extraction mit Soda und Aether rein isolirbar ist. Gesammtausbeute ca. 60§.

Das Retenchinon bildet dunkel orangerothe, flache Prismen von eigenthümlichem, violettem Metallglanz, welcher nach einiger Zeit verschwindet (11), wenn die Krystalle direktem Sonnenlichte ausgesetzt werden; löst man das Chinon in heissem Anilin und versetzt mit dem halben Volum Alkohol, so scheidet es sich nach dem Erkalten in atlasglänzenden, rothgelben Blättchen aus (4); in grossen, flachen Tafeln tritt es auf als Pseudomorphose nach dem Retenhydrochinon (4).

Es schmilzt bei 197—197·5° (4) zu einer rothbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrt. Aus heissem Schwefelkohlenstoff krystallisirt es beim Erkalten in wolligen Nadeln.

Das Chinon ist in Benzol und Chloroform leicht löslich; auch Eisessig und

Anilin nehmen es reichlich auf; dagegen sind kalter Alkohol, Aether und Petroleumäther schlechte Lösungsmittel. 10000 Thle. 83proc. Alkohol nehmen bei mittlerer Temperatur nur 1—2 Thle. Chinon mit tief oranger Färbung auf. Concentrirte Schwefelsäure löst mit tief olivengrüner, allmählich in braun übergehender Farbe; Wasser fällt daraus das Chinon unverändert in hellgelben, amorphen Flocken. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt das Retenchinon theilweise unzersetzt in orangerothen Nadeln. Es wird von Natriumbisulfit langsam farblos gelöst, doch konnte eine krystallisirte Doppelverbindung nicht erhalten werden. Es ist schwer verbrennlich.

Es zeigt die BAMBERGER'sche Reaction (20) der Orthodiketone: eine alkoholische Lösung desselben, mit einem Tropfen alkoholischer oder wässriger Kalilauge versetzt, nimmt beim Stehen, schneller beim Erwärmen, eine dunkelbordeaurothe Färbung an, welche beim Schütteln mit Luft wieder verschwindet; beim Stehen oder besser beim Erwärmen kehrt die frühere Farbe zurück, um bei abermaligem Schütteln mit Luft wieder zu verblassen; dies durch abwechselnde Oxydations- und Reductionsvorgänge bedingte Farbenspiel wird bei öfterer Wiederholung undeutlicher und bleibt schliesslich ganz aus, tritt aber auf Zusatz neuer Mengen Alkali wieder ein; schliesslich bewirkt aber auch dies keine Farbenänderung mehr, vermuthlich wegen zu grosser Verdünnung.

Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Retenchinon nicht ein, während Brom Substitutionsprodukte erzeugt.

Gewöhnliche Salpetersäure löst in der Wärme eine geringe Menge auf, die bei Wasserzusatz unverändert ausfällt. Rauchende Salpetersäure, sowie ein Gemisch von dieser mit rauchender Schwefelsäure giebt eine tiefrothe Lösung, aus der durch Wasser ein flockiger Niederschlag gefällt wird, der aus Eisessig sich mitunter in Form kleiner, gelber, prismatischer Krystalle absetzt (6).

Concentrirte Schwefelsäure löst mit grüner Farbe; beim Erwärmen der Lösung tritt Schwefeldioxydentwicklung ein und Abscheidung einer rothen Gallerte die sich durch Kochen mit Wasser in dunkelrothe Flocken umwandelt (6).

Durch Schmelzen mit Kali wird das Chinon verkohlt; alkoholisches Kali erzeugt Retendiphensäure und wirkt reducirend; heisse, wässrige Alkalien bilden Retenglycolsäure und ein schwarzgrünes Harz. Bei der Destillation mit entwässertem Barythydrat entstehen (21, 4) Reten, Retenketon und Kohlenwasserstoffe. Bei der Destillation mit Zinkstaub treten Reten und andere Kohlenwasserstoffe [Dibenzyl? (6)] auf; glühender Natronkalk erzeugt retenähnliche Blättchen vom Schmp. 105—110° (6).

Jodwasserstoff und Phosphor reduciren bei 130° zu Reten (4).

Stark erhitztes Bleioxyd und Quecksilberoxyd erzeugen Retenketon (4).

Schweflige Säure reducirt zu Retenhydrochinon; dasselbe oder Retenchinhydron erzeugen Zinkstaub und Alkalilauge. Natriumamalgam reducirt in heisser, alkoholischer Lösung zu Retendiphensäure (4).

Chromsäure und Eisessig oxydiren bei längerer Einwirkung (11, 6); alkalische Permanganatlösung bildet Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure, Diphenylenketondicarbonsäure, Retenketon, eine ölige, in heissem Wasser lösliche Säure und silberweisse, bei 93° schmelzende Tafeln.

Essigsäureanhydrid erzeugt bei 24stündigem Erhitzen auf 170° (21) ein mechanisch zu trennendes Gemenge von grossen, harten, grünen, rhombischen Krystallen vom Schmp. 255—260° und rothen, metallglänzenden Nadeln, die nicht bis 285° schmelzen. Die Farben Grün und Roth kommen jeder der beiden

Verbindungen zu und beruhen auf Flächenschimmer. Beide Körper sind in Eisessig, Benzol und Xylol sehr schwer löslich. Sie können aus dem ersteren Lösungsmittel im geschlossenen Rohr bei 180° umkrystallisirt werden.

Monobromretenchinon, $C_{18}H_{15}BrO_2$(?) (11), entsteht beim Behandeln von Retenchinon mit Brom. Schmp. 210—212.

Dibromretenchinon (6, 22), $C_{18}H_{14}Br_2O_2$, wird dargestellt, indem man unter fleissigem Umrühren etwas mehr als 2 Mol. Brom auf 1 Mol. fein zerriebenes Retenchinon wirken lässt. Nach einigen Tagen wird die Mischung auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung erwärmt, und das Produkt durch Umkrystallisiren aus Eisessig und wiederholtes Fällen der Chloroformlösung mit Alkohol gereinigt. — Es bildet hellorangerothe Prismen vom Schmp. 250—252°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Eisessig. Zeigt dieselbe Farbenreaction gegen alkoholisches Kali wie das Chinon.

Retenchinonimid, $C_{16}H_{16}\langle{\begin{matrix}C=NH\\|\\CO\end{matrix}}$, entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Retenchinon in Alkohol- oder Chloroformlösung.

Darstellung. Man lässt eine alkoholische oder besser Chloroformlösung des Chinons mit alkoholischem Ammoniak einige Tage bei Zimmertemperatur stehen und dann in flachen Schalen an der Luft verdunsten; es scheiden sich goldgelbe, glasglänzende, feine Prismen aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus ammoniakhaltigem Alkohol rein sind.

Das Chinonimid bildet goldgelbe Prismen vom Schmp. 109—111°. Von den gebräuchlichen Lösungsmitteln wird es leicht aufgenommen.

Verreibt man es mit starken Säuren, so löst es sich langsam zu einer dunkelvioletten Flüssigkeit auf, welche wahrscheinlich das entsprechende Salz enthält; auf Zusatz von Wasser scheidet sich Retenchinon aus. Dieselbe Spaltung in Chinon und Ammoniak erleidet es beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, Alkalien und bei längerem Liegen an feuchter Luft.

Retenchinonoxim, $C_{16}H_{16}\langle{\begin{matrix}C=N-OH\\|\\CO\end{matrix}}$ (22), entsteht beim Stehenlassen der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Chinon mit der wässrigen Lösung von 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Soda bei 30—40°. Es bildet glänzende, goldgelbe Nadeln oder musivgoldähnliche Blättchen (aus Alkohol) vom Schmp. 128·5°.

Es löst sich langsam beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien; concentrirte bewirken Verharzung. Wässrige Salzsäure greift es selbst in der Wärme kaum an, während alkoholische es in die Componenten zerlegt.

Retenchinonoxim (23) wirkt auf Beizen und liefert mit Eisen-, Nickel- und Kobaltsalzen sehr schön gefärbte, charakteristische Lacke, welche analog den aus Phenanthrenchinonoxim und o-Nitrosophenolen erhaltenen sind. Die Ausfärbungen auf Eisenbeize sind grün; es färbt etwas schwächer als das Chinonoxim des Phenanthrens, wahrscheinlich wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser.

Retenchinoxalin, Retenphenpiazin (24, 25), $C_{16}H_{16}\langle{\begin{matrix}C-N\\\|\quad|\\C-N\end{matrix}}\rangle C_6H_4$(22), entsteht, wenn 1 Mol. Retenchinon in eisessigsaurer Lösung mit der alkoholischen Lösung von 1 Mol. o-Phenylendiamin auf dem Wasserbade erwärmt wird. Die sich ausscheidenden weissen, glänzenden Kryställchen werden mit Weingeist gewaschen, in Chloroform gelöst und diese Lösung mit dem halben Volum Alkohol versetzt. Es scheidet sich das Chinoxalin nach einiger Zeit in wolligen, ver-

filzten, weissen Nadeln vom Schmp. 164° ab. Unlöslich in Wasser, löst es sich wenig in kaltem, etwas besser in heissem Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Chloroform; durch Vermischen einer dieser Lösungen mit wenig Alkohol gewinnt man es in centimeterlangen, seideglänzenden Nadeln. Starke Salzsäure verwandelt es momentan in ein scharlachrothes Harz; Salpetersäure vom spec. Gew. 1·43 löst es in der Wärme mit rother Farbe, beim Erkalten scheidet sich eine scharlachrothe, harzige Masse ab. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit dunkelvioletter, fast schwarzer Farbe auf.

Retenhydrochinon, $C_{16}H_{16}\left<\begin{matrix} C\cdot OH \\ \| \\ C\cdot OH \end{matrix}\right.$, entsteht durch Reduction von Retenchinon in Alkohol mittelst concentrirter wässriger schwefliger Säure im Rohr bei 60—70° (22); sowie beim Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge (22).

Darstellung. Man löst ½ Grm. Chinon in etwa 60 Cbcm. Alkohol, fügt etwas einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Schwefeldioxydlösung hinzu und erwärmt einige Stunden im geschlossenen Rohr auf 60—70°. Der hellgelb gefärbte Röhreninhalt wird in einer Kohlensäureatmosphäre in einen luftfreien Kolben filtrirt und luftfreies Wasser hinzugegeben; nach einigen Stunden scheidet sich das Hydrochinon in silberweissen, atlasglänzenden Tafeln aus. Man filtrirt unter Luftabschluss und lässt sie in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Vacuumexsiccator über Schwefelsäure trocknen.

Das Retenhydrochinon bildet silberweisse, atlasglänzende, in Alkohol und Alkalien leicht lösliche Tafeln, die sich beim Erwärmen sofort in Chinon verwandeln. Dieselbe Oxydation findet beim Liegen an der Luft — namentlich schnell im feuchten Zustande — sowie unter der Einwirkung von Eisenchlorid, Salpetersäure und ähnlichen Agentien statt.

Das durch freiwillige Oxydation an der Luft erhaltene Chinon besitzt noch die äussere Form des Hydrochinons, sodass man es auf diese Weise in flachen Tafeln als Pseudomorphose erhalten kann.

Suspendirt man das Retenhydrochinon unter Wasser, so dass die Luft nur auf dem Wege langsamer Diffusion hinzutreten kann, so verwandelt es sich zunächst in das tabaksbraun gefärbte

Retenchinhydron, welches bei weiterer Oxydation in das gelbe Chinon übergeht.

Das Chinhydron zeigt ein sehr characteristisches Verhalten gegen Alkalien, indem es sich mit denselben, ohne sich aufzulösen, chromoxydgrün färbt. Diese Färbung kommt den in Wasser unlöslichen Alkalisalzen des Chinhydrons zu; dieselben sind, auf diese Weise dargestellt, sehr unbeständig gegen Luft und werden in Folge von Chinonbildung bald gelb. Uebergiesst man sie mit Säuren, so behalten sie einige Zeit ihre grüne Farbe, welche jedoch beim Erwärmen in Folge der Bildung freien Chinhydrons bald in Braun umschlägt.

In einer gegen Luft resistenten Form erhält man die Alkalisalze, wenn man Chinon mit Zinkstaub und stark verdünnter Kalilauge kocht und in eine Porzellanschale filtrirt, worin sich viel siedende Kalilauge befindet, so dass nach dem Filtriren die Lauge 20—25 proc. ist. Kocht man nun unter häufigem, den Luftzutritt begünstigendem Umrühren, so scheidet sich Kaliumchinhydron als voluminöser, grüner Niederschlag aus, den man abfiltriren und mit siedendem Wasser auswaschen kann, ohne dass er sich verändert. Erst nach mehrstündigem Liegen an der Luft oxydirt er sich oberflächlich.

Retendiphensäure (Methylpropyldiphensäure), $C_{16}H_{16}\left<\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}\right.$ (22),

bildet sich bei der Reduction von Retenchinon mittelst alkoholischer Alkalien oder Natriumamalgam.

Darstellung. Man kocht die alkoholische Lösung des Chinons mit 5 proc. Natriumamalgam, bis die anfangs dunkelrothe Farbe in braun übergegangen, was bei Anwendung von 1·5 Grm. Chinon etwa zwei Stunden erfordert, verdunstet den meisten Alkohol, löst in Wasser, filtrirt vom dunklen Harz und fällt die gebildete Säure vorsichtig in einer Kältemischung als weissen, körnigen Niederschlag, welcher sich bei Zimmertemperatur schnell in braunes, fadenziehendes Harz verwandelt. Man filtrirt, wäscht aus, schüttelt mit Aether aus, entfernt den Ueberschuss von letzterem durch Erwärmen und fällt mit Silbernitrat.

Das Silbersalz, $C_{16}H_{16}\langle{}^{COOAg}_{COOAg}$, ist ein schwerer, weisser, äusserst lichtempfindlicher Niederschlag.

Das Kupfersalz ist eine himmelblaue, das Baryumsalz eine schwer lösliche, krystallinische Fällung.

Retenglycolsäure, $C_{16}H_{16}C(OH)COOH$ (22) (Methylpropyldiphenylenglycolsäure), entsteht aus Retenchinon durch wässrige Alkalien.

Darstellung. Man löst 10 Grm. Chinon in concentrirter Schwefelsäure und giesst die grüne Lösung unter fleissigem Umrühren in kaltes Wasser, wobei sich das Chinon in amorphen Flocken ausscheidet (bei Anwendung von krystallisirtem Chinon entsteht obige Säure nur in Spuren, während die Hauptmasse verharzt); den ausgewaschenen, noch feuchten Brei trägt man in siedende, 60 proc. Natronlauge, indem man einzelne Partikelchen, welche etwa nicht benetzt werden, mit Weingeist anfeuchtet. Nach etwa ½ Stunde ist das Chinon unter Abscheidung dunkelgrünen Harzes mit hellbrauner Farbe in Lösung gegangen, und die Flüssigkeit erstarrt in Folge der Abscheidung von retenglycolsaurem Natrium (das in Natronlauge schwer löslich ist), beim Erkalten blättrig krystallinisch. Nachdem der grösste Theil des Alkalis neutralisirt ist, filtrirt man und fällt die Glycolsäure in einer Kältemischung durch tropfenweisen Zusatz einer Mineralsäure als weisse, milchige Trübung, welche sich nach kurzer Zeit körnig-krystallinisch zusammenballt. Kühlt man nicht vorsichtig, so scheidet sie sich braun und harzig ab. Nach kurzer Berührung mit der Luft — schon während des Filtrirens — wird sie klebrig und missfarbig. Man filtrirt sie daher möglichst schnell auf einem auf 0° abgekühlten Trichter, löst sie in Barytwasser, fällt den Ueberschuss an Baryt durch Kohlendioxyd, präcipitirt die Säure mit Salzsäure, löst sie in Ammoniak, kocht überschüssiges Ammoniak fort, schüttelt harzige Verunreinigungen mit Aether aus und fällt mit Silbernitrat.

Das Silbersalz, $C_{18}H_{17}AgO_3$, ist amorph, lichtempfindlich, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und schwer verbrennlich.

Das Bleisalz ist ein in Wasser kaum löslicher, schwerer, krystallinischer Niederschlag.

Das Natriumsalz bildet glänzende, weisse Blättchen.

Characteristisch ist das Kupfersalz, das als blassgrüner, in dünnen Schichten fast weiss erscheinender Niederschlag gefällt wird und in siedendem Wasser etwas löslich ist.

Retenketon, $C_{17}H_{16}O = CO\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_2{}^{CH_3}_{C_3H_7}}$ (Methylpropyldiphenylenketon) identisch mit EKSTRAND's Körper, $C_{30}H_{26}O_2$ (21), entsteht durch Oxydation von Retenglycolsäure mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure (26); aus Retenchinon durch Destillation über Barythydrat (26, 27) oder über Bleioxyd (26) sowie durch Einwirkung alkalischer Permanganatlösung (26).

Darstellung. 6 bis 8 Grm. Retenchinon werden in einer Verbrennungsröhre mit dem neunfachen Gewicht gelben Bleioxyds gemischt, eine kurze Schicht reinen Bleioxyds vorgelegt, scharf getrocknet und auf schräg gestelltem Verbrennungsofen bei möglichst niederer Temperatur erhitzt. Im absteigenden Schenkel der knieförmig gebogenen Röhre sammeln sich hellgelbe Oel-

tropfen, welche zu glänzenden Nadeln erstarren. Sobald sich das Destillat nicht mehr vermehrt, steigert man die Temperatur; dabei wird noch etwas Keton neben Diphenyl (?) und etwas dunkles Oel gewonnen. Mit Hülfe einer Flamme lassen sich die ersten, reinen Antheile in die Vorlage treiben und so von dem späteren, verunreinigten Destillate trennen. Man streicht das Keton auf Porzellan und krystallisirt aus Alkohol um.

Das Retenketon bildet flache, schwefelgelbe, glasglänzende Prismen vom Schmp. 90°, bei freiwilliger Verdunstung tafelförmige Krystalle, die dem rhombischen Systeme angehören (28). Es löst sich leicht in Ligroïn, Benzol, Chloroform, Alkohol und Eisessig und ist mit Alkohol- und Wasserdämpfen flüchtig. Von saurem schwefligsaurem Natron wird es nicht aufgenommen, auch konnte kein Ketoxim erhalten werden; wohl aber verbindet es sich mit Phenylhydrazin zu einem scharlachrothen, schweren Oel. Ueber Kalk destillirt Retenketon unzersetzt.

Geht in alkoholischer Lösung durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure (26) sowie — besser — mit Natriumamalgam (21) über in

Retenfluorenalkohol, $C_{17}H_{18}O = CH(OH)\left\langle\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_2 \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} \end{matrix}\right.$ (Methylpropylfluorenalkohol), identisch mit EKSTRAND's Körper, $C_{30}H_{32}O_2$ (21). Derselbe bildet, bei freiwilligem Verdunsten der alkoholischen Lösung lange, seideglänzende, weisse Nadeln vom Schmp. 133—134°. Kaum löslich in Wasser, löst er sich leicht in den sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln. Kaliumbichromat und Eisessig, sowie kochende Kalilauge regeneriren das Keton.

Kocht man den Alkohol kurze Zeit mit Acetanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat, so erhält man

Acetylretenfluorenalkohol, $(C_{16}H_{16})CH(OC_2H_3O)$, in weissen, dünnen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 70—71°.

Retenfluoren, $C_{17}H_{18}$ (26) $= CH_2\left\langle\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_2 \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} \end{matrix}\right.$ (Methylpropylfluoren), wird erhalten, wenn Retenketon mit dem gleichen Gewichte amorphen Phosphors und dem 9fachen Jodwasserstoffsäure vom Siedep. 127° einige Stunden auf 150° erhitzt, oder mit seinem 20fachen Gewicht Zinkstaub aus knieförmig gebogenen Verbrennungsröhren destillirt wird; es sublimirt in die Vorlage, wo es zu zweigartigen Gebilden erstarrt.

Es bildet perlmutterglänzende, silberweisse Blättchen vom Aussehen des Retens; Schmp. 96·5—97°. Dampfdichte 7·78 (ber. 7·65). Sehr leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und in Eisessig. Fluorescirt in alkoholischer Lösung und in geschmolzenem Zustande violett.

Versetzt man die alkoholische Lösung von Retenfluoren mit alkoholischer Pikrinsäurelösung, so schlägt beim Verdunsten der Flüssigkeit die Farbe von Gelb in Orange um und beim Erkalten der hinreichend concentrirten Lösung krystallisirt das Pikrat in orangerothen, glänzenden, leicht zersetzlichen Nadeln.

Durch Chromsäure und Eisessig wird der Kohlenwasserstoff verbrannt; Kaliumbichromat und Schwefelsäure erzeugt kein Chinon (Unterschied von Reten!) Salpetersäure färbt das Retenfluoren in der Kälte violett, beim Erwärmen schlägt die Farbe in Braun um, der Kohlenwasserstoff schmilzt und löst sich auf; beim Erkalten krystallisirt

Dinitroretenfluoren, $\left(C_{16}H_{14}\left\langle\begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}\right.\right)CH_2$, (charakteristischer Unterschied von Reten,

das durch dieselbe Salpetersäure sogleich braun wird, beim Erwärmen in Lösung geht, sich beim Erkalten als rothbraunes Harz ausscheidet und kein Nitroderivat bildet!)

Darstellung. Man löst Retenfluoren in wenig heissem Eisessig und fügt ein wenig Salpetersäure vom spec. Gew. 1·43 hinzu; es fällt ein hellgelber Niederschlag, bestehend aus Dinitroretenfluoren und Retenfluoren. Man kocht einige Minuten, fällt, nachdem Alles in Lösung gegangen, mit Wasser und krystallisirt aus Eisessig um.

Dinitrofluoren bildet strohgelbe, wollige, verfilzte Nadeln (aus Eisessig), die sich unterhalb 200° schwärzen und gegen 245° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure,

$$CO\begin{matrix} \diagup C_6H_4 \\ | \\ \diagdown C_6H_2 \end{matrix}\begin{matrix} COOH \\ C(OH)(CH_3)_2 \end{matrix}$$

(29), entsteht durch Oxydation von feuchtem, frisch gefälltem, amorphem Retenchinon mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung unter genau einzuhaltenden Bedingungen.

Darstellung. Man löst 10 Grm. Chinon in 35 Cbcm. concentrirter Schwefelsäure und giesst die dunkelolivengrüne Lösung unter beständigem Umrühren in das 8—10 fache Volum kalten Wassers; das Chinon scheidet sich in hellgelben, amorphen Flocken ab, welche sich im Laufe einiger Stunden zu Boden setzen. Man saugt ab, wäscht mit Wasser, dann mit Soda und giebt den feuchten Chinonbrei sammt Filter in einen geräumigen Rundkolben, welcher mit 400 Cbcm. 25proc. Kalilauge (oder 16proc. Natronlauge) und 25 Grm. Kaliumpermanganat beschickt ist. Man nimmt die Reaction in der Siedehitze vor und leitet einen Dampfstrom durch die Masse, einmal, um das heftige Stossen zu verhindern, und dann um das gleichzeitig entstehende Retenketon abzutreiben. Nach einstündigem Kochen unterbricht man die Operation und entfärbt die etwa noch grüne Lösung durch einige Tropfen Alkohol. Dann wird filtrirt und die eingeengte Flüssigkeit mit Mineralsäure übersättigt. Der voluminöse, durch harzige Beimengungen verunreinigte Niederschlag wird auf dem Wasserbade mit Permanganat behandelt, bis eine Probe auf Säurezusatz einen helleigelben, absolut harzfreien Niederschlag fallen lässt. Ein Ueberschuss an Permanganat muss vermieden werden, da die Substanz leicht zu Oxalsäure weiter oxydirt wird. Die Säure wird mit heissem Wasser gewaschen und durch das Bariumsalz gereinigt.

Die Säure bildet aus Aether mikroskopische, concentrisch geordnete Nädelchen, aus Essigsäure bei langsamer Abkühlung strohgelbe, stark glänzende, wawellitartig gruppirte Nadeln, welche gegen 190° schmelzen. Sie ist in Aether schwer, leichter in Alkohol, am leichtesten in Eisessig löslich; kaltes Wasser nimmt sie wenig, heisses leichter auf und lässt sie beim Erkalten in Flocken fallen. Sie ist eine starke Säure, die die Carbonate der Alkalischen Erden unter Aufbrausen zersetzt. Sehr schwer verbrennlich.

Salze.

Silbersalz, $C_{17}H_{13}AgO_4$, ist ein gelber, flockiger, voluminöser Niederschlag.

Das Baryumsalz, $C_{17}H_{13}BaO_4 + H_2O$ (über H_2SO_4), krystallisirt aus Wasser in goldgelben, seideglänzenden, langen, rosettenförmig gruppirten Nadeln.

Das Kupfersalz scheidet sich in, in heissem Wasser etwas löslichen, gelbgrünen Flocken, das Bleisalz als eigelber Niederschlag aus.

Oxyisopropyldiphenylenketoximcarbonsäure,

$$C(NOH)\begin{matrix} \diagup C_6H_4 \\ | \\ \diagdown C_6H_2 \end{matrix}\begin{matrix} COOH \\ C(OH)(CH_3)_2 \end{matrix},$$

entsteht bei mehrstündigem Erwärmen einer Lösung von oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsaurem Ammonium mit salzsaurem Hydroxylamin. — Sie bildet farnkrautartig zusammengewachsene, schlecht ausgebildete, glanzlose Nadeln (beim Verdunsten der alkoholischen Lösung) von strohgelber Farbe, die noch bei 270°

unverändert sind. Kaum löslich in Aether und Chloroform, schwer in siedendem Alkohol.

Diphenylenketondicarbonsäure, $CO\begin{matrix} \diagup C_6H_4 \\ | \\ \diagdown C_6H_2{COOH \atop COOH} \end{matrix}$, entsteht aus Retenchinon mittelst Kaliumpermanganat und aus Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Man verfährt zur Darstellung wie oben angegeben, nur wendet man statt 25 Grm. Permanganat 40 Grm. an. Man erhält so ein Gemenge von beiden Säuren, dessen Gewicht etwa 30—35$\%$ des angewandten Retenchinons beträgt. Man filtrirt, fällt mit Mineralsäure und erhitzt den Niederschlag sehr allmählich mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und der 5—6 fachen Menge Kaliumbichromat zum Sieden. Nach 6—7 stündigem Kochen wird die ausgeschiedene Dicarbonsäure aus grossen Mengen siedendem Eisessig umkrystallisirt.

Die Diphenylenketondicarbonsäure ist eine starke, zweibasische Säure; sie stellt ein schweres, schwefelgelbes, aus feinen, glänzenden Nädelchen zusammengesetztes Pulver dar. In Alkohol ist sie sehr schwer löslich, noch schwerer in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol, leichter in Eisessig, am leichtesten in Nitrobenzol. Sie verändert sich bis 270° nicht; bei höherem Erhitzen liefert sie ein Sublimat von Diphenylenketonmonocarbonsäure. Sie ist sehr schwer verbrennlich. Durch Zink und Salzsäure in Eisessiglösung wird sie zu einem farblosen Produkt (Fluorenalkoholdicarbonsäure?), durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung zu Fluorendicarbonsäure reducirt. Bei der trocknen Destillation mit Kalk liefert sie Diphenyl, beim Schmelzen mit Kali Diphenyltricarbonsäure.

Salze:

Silbersalz, $C_{15}H_6Ag_2O_5$, ist ein schwefelgelber, lichtbeständiger Niederschlag.

Baryumsalz bildet schwefelgelbe Krystallwarzen.

Methylester, $C_{17}H_{12}O_4$, bildet goldgelbe, flache, glasglänzende Nadeln vom Schmp. 184°.

Aethylester, $C_{19}H_{16}O_5$, krystallisirt wie das vorige. Schmp. 114·5°.

Versetzt man die Lösung des Ammonsalzes mit salzsaurem Hydroxylamin und erwärmt, so erhält man die

Diphenylenketoximdicarbonsäure, $C(NOH)\begin{matrix} \diagup C_6H_4 \\ | \\ \diagdown C_6H_2{COOH \atop COOH} \end{matrix}$, in voluminösen, strohgelben Flocken, die, ohne eine Veränderung zu erleiden, bis 280° erhitzt werden können.

Die Salze sind amorphe Niederschläge.

Diphenylenketonmonocarbonsäure, $CO\begin{matrix} \diagup C_6H_4 \\ | \\ \diagdown C_6H_3 \cdot COOH \end{matrix}$ (s. o.), entsteht neben Diphenylenketon bei der trocknen Destillation von diphenylenketondicarbonsaurem Silber, sowie beim Erhitzen der freien Säure.

Sie bildet feine, glänzende, hellgelbe Nadeln, die über 275° unzersetzt, und ohne vorher zu schmelzen, sublimiren. Kaum löslich in Wasser, schwierig in Alkohol. Verbindet sich mit Hydroxylamin.

Silbersalz, $C_{14}H_7AgO_3$, bildet voluminöse Flocken; Baryumsalz ist ein hellgelber, schwerer Niederschlag.

Fluorendicarbonsäure, $CH_2\begin{matrix} \diagup C_6H_4 \\ | \\ \diagdown C_6H_2{COOH \atop COOH} \end{matrix}$, entsteht (s. o.) aus Diphenylenketondicarbonsäure mittelst Natriumamalgam in schwach alkalischer,

wässriger Lösung. — Schweres, krystallinisches Pulver (aus Eisessig); schwer löslich in Alkohol und Aether. Giebt bei der Destillation mit Kalk Fluoren.

Silbersalz, $C_{15}H_8Ag_2O_4$, ist ein schwerer, weisser Niederschlag. Giebt bei der trocknen Destillation ein krystallinisches Sublimat (Fluorenalkohol?).

Diphenyltricarbonsäure, $C_{15}H_{10}O_6$, aus Diphenylenketondicarbonsäure sowie aus Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure und schmelzendem Kali (s. o.). bildet ein schneeweisses, schweres Krystallpulver; glanzlose Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Kaum löslich in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht in Aether nnd Alkohol. Bei der Destillation mit Kalk entsteht Diphenyl. Schwer verbrennlich.

Silbersalz, $C_{15}H_7Ag_3O_6$, ist ein schwerer, weisser Niederschlag, der sich beim Erhitzen unter plötzlichem Erglühen zu einer Art Pharaoschlange aufbläht; bei weiterem Erhitzen treten kleine Dampfexplosionen ein.

Das Bleisalz ist ein unlöslicher, krystallinischer Niederschlag.

Das Kupfersalz ist eine apfelgrüne, unlösliche Fällung. AHRENS.

Rhodium.*) Das Rhodium wurde im Jahre 1803 von WOLLASTON (1) im Platinerz entdeckt. Es findet sich in dem gediegenen Platin und in dem Osmium-Iridium. Nach DEL RIO (2) kommt auch eine Rhodium-Gold-Legirung (in Mexiko) vor. Den Namen hat das Metall wegen der schön rosenrothen Farbe (ῥοδόεις oder ῥόδεος) einiger seiner Verbindungen erhalten.

Zur Darstellung benutzt man die bei der Platingewinnung durch Eisen oder Zink abgeschiedenen Rückstände, welche wesentlich aus Iridium und Rhodium bestehen. Man behandelt dieselben nach dem Glühen und Waschen mit Königswasser, versetzt die Lösung mit Kochsalz und dampft ein. Der Rückstand enthält neben wenig Natriumplatinchlorid und -Iridiumsesquichlorid wesentlich Natriumrhodiumchlorid, Kupfer- und Eisenchlorid. Nach genügender Digestion mit 84proc. Alkohol bleibt das Rhodiumdoppelchlorid allein zurück. Dasselbe wird in Wasser gelöst und aus der Lösung das Metall durch Zink abgeschieden, oder es wird durch Glühen zersetzt und das Chlornatrium durch Wasser entfernt [WOLLASTON (1)]. Nach CLAUS (3) ist solches Rhodium etwas iridiumhaltig, da Natriumiridiumsesquichlorid ebenso unlöslich in Weingeist ist, wie das Rhodiumsalz, also bei diesem bleibt.

VAUQUELIN (4) benutzte das Filtrat vom Palladodiammoniumchlorid (vergl. Bd. VIII, pag. 431) zur Isolirung des Rhodiums. Dasselbe wird bis zur Krystallisation von Ammoniumpalladiumchlorür und Ammoniumrhodiumchlorid eingedampft, die Kupfer- und Eisenchlorid enthaltende Lauge abgegossen, und die zerpulverten Krystalle werden mit Weingeist von 36° B. ausgezogen, bis sich dieser nicht mehr gelbgrün färbt. Ammoniumrhodiumchlorid bleibt hierbei zurück. Dassebe wird in schwach salzsaurem Wasser gelöst, wobei etwas Ammoniumplatinchlorid zurückbleibt, getrocknet und geglüht.

*) 1) WOLLASTON, Philos. Transact. 1804, pag. 419. 2) DEL RIO, Ann. chim. phys. 29, pag. 137. 3) CLAUS, Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat 1854. 4) VAUQUELIN, Ann. chim. phys. 88, pag. 167. 5) BUNSEN, Ann. 146, pag. 266. 6) St. CLAIRE-DEVILLE und DEBRAY, Compt. rend. 78, pag. 1782. 7) BERZELIUS, POGG. Ann. 13, pag. 435. 8) CLAUS, N. Petersb. akad. Bull. 9, pag. 158. 9) SEUBERT u. KOBBE, Ber. 1890, pag. 2556. 10) DEBRAY, Compt. rend. 90, pag. 1195. 11) DEVILLE u. DEBRAY, Compt. rend. 44, pag. 1101. 12) DEBRAY, Compt. rend. 104, pag. 1470. 13) FARADAY u. STODDART, GILB. Ann. 66, pag. 167. 14) WILM, Ber. 1882, pag. 2225; Journ. russ. phys. Ges. 1882, pag. 240. 15) LEIDIÉ, Bull. soc. chim. 50, pag. 664. 16) DEVILLE u. DEBRAY, Ann. chim. phys. (3) 61, pag. 83. 17) FELLENBERG, POGG. Ann. 50, pag. 63. 18) DEBRAY, Compt. rend. 97, pag. 1333. 19) LEIDIÉ, Compt. rend. 106, pag. 1076, 1533. 20) WILM, Ber. 1883, pag. 3033. 21) KEFERSTEIN, POGG. Ann. 99, pag. 275. 22) VAUQUELIN, Ann. chim. phys. 93, pag. 204 23) LEIDIÉ, Compt. rend. 107, pag. 234. 24) LEIDIÉ, Compt. rend. 111, pag. 106. 25) BERZELIUS, Lehrbuch, 5. Aufl., 3, pag. 956. 26) JÖRGENSEN, Journ. prakt. Chem. (2) 27, pag. 633; 34, pag. 394. 27) VINCENT, Compt. rend. 101, pag. 322. 28) GIBBS, Sillim. Amer. Journ. (2) 34, pag. 343.

Nach einem von BERZELIUS angegebenen Verfahren verdampft man das Filtrat vom Palladiumcyanür (vergl. Bd. VIII. pag. 429) mit Salzsäure zur Trockne. Aus dem Rückstand erhält man durch Behandlung mit Königswasser und Kochsalz, wie vorhin, Natriumrhodiumchlorid. Oder man glüht den Rückstand mit Kaliumcarbonat, zieht aus der Schmelze die Kaliumsalze durch Wasser, Kupferoxyd durch Salzsäure aus, schmilzt den Rückstand mit Kaliumbisulfat und kocht mit Wasser aus. Dies wird wiederholt, so lange sich das Kaliumsalz beim Schmelzen noch färbt. Die rhodiumhaltigen Lösungen werden mit überschüssigem Kaliumcarbonat abgedampft und geglüht. Nach dem Auswaschen mit Wasser bleibt Rhodiumoxyd zurück, welches durch Glühen für sich oder im Wasserstoffstrom das Metall liefert.

Ein gutes Material zur Rhodium-Darstellung sind die aus der Petersburger Münze erhältlichen, durch Eisen gefällten Rückstände der Platinerzverarbeitung. Dieselben bestehen nach CLAUS zu $\frac{3}{4}$ aus Kieselsäure, Thonerde, Gyps und Eisen; der Rest enthält in gemäss der folgenden Reihe abnehmender Menge: Rhodium, Iridium, Platin, Kupfer, Ruthenium, Palladium, Chrom, Blei, Phosphorsäure und Titansäure. Durch Behandlung derselben mit verdünnter Salpetersäure gehen Gyps, Eisen, Thonerde, Kupfer und etwas Palladium in Lösung; dann kocht man dieselben mit Kalilauge (0·5 Kgrm. Kalihydrat und 5 Kgrm. Wasser auf 1 Kgrm. Rückstand), wobei der Gyps zerlegt wird und viel Thonerde und Kieselsäure in Lösung gehen. Der Rückstand wird nochmals mit verdünnter Säure behandelt, getrocknet, mit dem gleichen Gewicht Chlornatrium vermischt und im Chlorstrom schwach geglüht. Die Masse wird dann mit Wasser extrahirt und die Lösung eingedampft, bis das meiste Kochsalz auskrystallisirt ist. In der Mutterlauge wird durch Erhitzen mit Salpetersäure das Iridium in Tetrachlorid übergeführt, weil das Sesquichlorid sich nicht vom Rhodiumchlorid trennen lässt. Das Iridium fällt dabei grösstentheils als Ammonium-Iridiumchlorid aus. Aus der dunkelrothen Lösung krystallisirt beim Verdunsten das Ammonium-Rhodiumchlorid aus. In der Mutterlauge bleiben Eisen- und Kupferchlorid, sowie Ammonium-Palladiumchlorür. Nach BUNSEN (5) ist indessen das Kaliumiridiumchlorid in einer mit dem Rhodiumdoppelchlorid gesättigten Salmiaklösung erheblich löslich.

Man kann auch nach DEVILLE und DEBRAY (6) die Rückstände mit 1 Thl. Blei und 2 Thln. Bleiglätte zusammenschmelzen, wobei die Metalle, welche weniger oxydabel als Blei sind, in den Bleiregulus übergehen. Salpetersäure extrahirt aus diesem das Blei, Kupfer und Palladium. Das rückständige Metallpulver wird dann mit 5 Thln. Bariumsuperoxyd innig vermischt und im Thontiegel geglüht, dann mit Wasser ausgezogen und mit Königswasser gekocht, wobei Osmiumsäure entweicht. Man fällt aus den Lösungen den Baryt mit Schwefelsäure und bringt das Filtrat mit Salmiak zur Trockne. Aus dem Rückstande nimmt concentrirte Salmiaklösung alles Rhodium auf. Man verdampft die rosafarbene Lösung mit viel Salpetersäure, befeuchtet den Rückstand mit Schwefelammonium, mischt ihn mit 3—4 Thln. Schwefel und glüht das Gemisch heftig. Nach langem Auskochen der geglühten Masse mit Königswasser, dann mit concentrirter Schwefelsäure bleibt fast reines Rhodium zurück. Es wird mit 3 bis 4 Thln. Zink zusammengeschmolzen. Die unter starker Wärmeentwicklung gebildete Legirung wird mit concentrirter Salzsäure behandelt, welche überschüssiges Zink auflöst und reines $RhZn_2$ zurücklässt. Man löst dies in Königswasser, setzt Ammoniak zu, bis der entstandene Niederschlag wieder aufgelöst ist, und dampft die Lösung bis zur Krystallisation von Rhodiumchlorid-Ammoniak (Purpureo-Rhodiumchlorid) ein. Dies wird durch Umkrystallisiren gereinigt und dann mit Schwefel heftig geglüht. Das jetzt fast ganz reine Rhodium wird im Platinschmelzofen geschmolzen und dadurch von Silicium und den letzten Spuren von Osmium befreit. Nach CLAUS ist dies Verfahren in sofern zu beanstanden, als das bei der Behandlung mit Bariumsuperoxyd entstehende Rhodiumoxyd in Säure ganz unlöslich ist und nur unter Mitwirkung gleichzeitig vorhandenen Iridiums in Lösung geht. CLAUS empfiehlt deshalb, die aus der Bleilegirung erhaltenen Rückstände durch Glühen im feuchten Chlorstrom aufzuschliessen.

Nach BUNSEN (5) wird der bei der Palladium-Darstellung erhaltene Rückstand, welcher Rhodium, Ruthenium und Iridium enthält (vergl. Bd. VIII, pag. 429), mit 8—9 Thln. Zink zusammengeschmolzen, wobei man etwas Salmiak zusetzt, wenn die Schmelze zähflüssig zu werden beginnt. Hierdurch wird die auf dem schmelzenden Zink sich bildende Oxydschicht beseitigt, auch werden etwa vorhandene Chloride und Oxyde der Platinmetalle reducirt. Der

erkaltete Tiegelinhalt besteht aus drei Schichten, einer oberen, welche keine Platinmetalle enthält und leicht abgelöst werden kann, einer mittleren, die in Chlorzinkschlacke eingebettete Körner von Legirungen der Platinmetalle mit Zink enthält, und aus einem unteren, oft schön krystallinischen Regulus. Dieser wird nebst den aus der mittleren Schicht ausgesuchten Metallkörnern mit Zink unter Zusatz von Salmiak umgeschmolzen. Die durch Ausziehen in Wasser granulirte Schmelze wird wiederholt mit concentrirter Salzsäure behandelt, wobei Eisen, Zink, Blei und Kupfer in Lösung gehen. Das zurückbleibende schwarze Pulver, hauptsächlich Rhodium und Iridium enthaltend, wird mit 3 bis 4 Thln. Chlorbarium verrieben und dann im trocknen Chlorstrom schwach geglüht. Man löst die Masse in Wasser, trennt die Lösung von dem, alles Ruthenium enthaltenden, unaufgeschlossenen Theil, fällt den Baryt genau mit Schwefelsäure und hierauf die Platinmetalle durch Einleiten von Wasserstoff in die auf 100° erwärmte Lösung. Hierbei scheiden sich zunächst Platin und Palladium aus, dann Rhodium, dann Iridium. Man entzieht dem Metallniederschlage das Platin und Palladium durch Königswasser, reducirt den ungelöst gebliebenen Theil, der dabei theilweise oxydirt worden war, durch Glühen im Wasserstoff und schliesst ihn durch nochmalige Behandlung mit Chlorbarium und Chlor wiederum auf. Aus den entstandenen Chloriden werden noch vorhandene Spuren von Platin und Palladinm durch Kochen mit Natronlauge und Fällen mit Chlorkalium und Jodkalium entfernt. Die braunrothe Flüssigkeit wird dann unter Zusatz von Salzsäure concentrirt, filtrirt und mit überschüssigem Natriumbisulfit versetzt. Unter Entfärbung der Flüssigkeit scheidet sich bei längerem Stehen das Rhodium als amorphes, citrongelbes Natriumdoppelsalz ab. Bei 100° fällt aus der Lösung noch mehr von letzterem aus, aber gelblich weiss und iridiumhaltig. Aus den gelben Niederschlägen kann man das Iridium völlig beseitigen, indem man dieselben nach und nach in heisse concentrirte Schwefelsäure einträgt und nach Entweichen der schwefligen Säure die Flüssigkeit bis zum Verdampfen der Schwefelsäure erhitzt. Beim Auskochen der Masse mit Wasser wird das Iridium als tiefgrünes Sulfat aufgelöst, während das Rhodium als rothes Natriumdoppelsulfat ungelöst zurückbleibt. Dieses Salz liefert beim Glühen neben Natriumsulfat reines Rhodium.

Eigenschaften. Das Rhodium hat etwa die graulich weisse Farbe des Aluminiums. In reinem Zustande ist es streckbar und dehnbar. Das geschmolzene Metall besitzt das Vol.-Gew. 12·1. Es schmilzt schwieriger als Platin. Beim Schmelzen oxydirt es sich oberflächlich etwas. Das geschmolzene Metall ist oft bläulich gefärbt (Deville).

Die specifische Wärme wurde von Regnault zu 0·05803 bestimmt. Der lineare Ausdehnungscoëfficient beträgt nach Fizeau 0·0000085 bei 40°, der Zuwachs der thermischen Ausdehnung bei einer Temperaturerhöhung von 1° in Hundertmillionteln: 0·81, die Verlängerung der Längeneinheit von 0 bis 100°: 0·000858. Spektralanalytische Messungen fehlen.

Das Atomgewicht wurde von Berzelius (7) durch Glühen von Kaliumrhodiumchlorid im Wasserstoffstrom und Wägen des Rückstands und des ausgewaschenen reducirten Metalls bestimmt zu 104·34 und 103·7. Claus (8), der die meisten Rhodiumverbindungen analysirte, nimmt 104·4 an. Nach einer neueren Untersuchung von Seubert und Kobbe (9) ist das richtige Atomgewicht Rh = 102·73.

In seinen Verbindungen tritt das Rhodium als zwei- und vierwerthiges Metall auf. Weitaus die meisten Verbindungen enthalten das sechswerthige Doppelatom Rh_2.

Reines Rhodium löst sich nicht in Säuren; ebenso wenig das mit Gold oder Silber legirte Metall. Ist es mit Wismuth, Zink, Blei, Kupfer oder Platin legirt, so wird es von Salpetersalzsäure angegriffen (Wollaston, Deville und Debray). Bei überwiegendem Rhodiumgehalt der Platinlegirung bleibt hierbei indessen stets Rhodium zurück (H. Rose). Durch Schmelzen mit Kali und Salpeter wird es zu

unlöslichem Rhodiumsuperoxyd oxydirt (CLAUS); auch durch Glühen mit Bariumsuperoxyd wird es oxydirt (DEVILLE und DEBRAY). Nach ROSE wird es von allen Platinmetallen am leichtesten von Chlor angegriffen. Beim Glühen des Metalls im Gemisch mit Chlornatrium, -kalium, -barium im Chlorstrom entstehen die entsprechenden Rhodiumchloriddoppelsalze (BERZELIUS, BUNSEN).

Das durch Ameisensäure oder Alkohol abgeschiedene, fein zertheilte Metall, der Rhodiummohr, zeigt die merkwürdige Eigenschaft, Ameisensäure unter Wärmeentwicklung in Wasserstoff und Kohlensäure zu zersetzen; bei einer Temperatur, die nur wenig höher als die gewöhnliche ist, sogar noch bei derjenigen des erweichenden Glases, und bei Gegenwart von Alkalien vermag es Alkohol unter Bildung von Wasserstoff und Essigsäure zu zerlegen [DEVILLE und DEBRAY (6)].

Legirungen.

In Legirung mit Zink, Blei, Wismuth, Kupfer ist das Rhodium in Königswasser löslich, während das reine Metall, sowie das gold- oder silberhaltige, in Säuren unlöslich ist.

Rhodium-Arsen ist eine leicht schmelzbare Legirung (WOLLASTON).

Rhodium-Blei, $PbRh_2$. Rhodium vereinigt sich mit Blei beim Erhitzen unter Feuererscheinung zu einer krystallinischen Masse, die beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure kleine, glänzende Krystalle von der Zusammensetzung $PbRh_2$ zurücklässt. Ausserdem entsteht eine pulverförmige Legirung, die bei 440° verpufft unter Entwicklung von Stickstoff und Stickstoffoxyden, welche Gase von mechanisch beigemengter Salpetersäure herrühren [DEBRAY (10)].

Rhodium-Platin mit 30 $\%$ Rhodium ist nach CHAPPUIS widerstandsfähig gegen Königswasser [DEVILLE und DEBRAY (11)].

Rhodium-Eisen. Geringe Mengen Rhodium sollen die Eigenschaften des Stahls verbessern [FARADAY's und STODDARD's Rhodiumstahl (13)].

Rhodium-Zink, $RhZn_2$, ist eine krystallisirte Legirung. Ausserdem entsteht beim Zusammenschmelzen beider Metalle eine isomere Legirung, die beim Erhitzen unter Erglühen in die erstere übergeht (DEBRAY).

Rhodium-Zinn, $RhSn$, ist eine schwarze, glänzende, krystallinische Verbindung; $RhSn_3$ ist krystallisirt und bleibt bei der Behandlung einer 3 proc. Rhodium-Zinn-Legirung mit verdünnter Salzsäure in der Kälte zurück [DEBRAY (12)].

Verbindungen mit Sauerstoff.

Rhodiumoxydul, RhO. Es entsteht, wenn Rhodiummohr im Luftstrome erhitzt wird [WILM (14)]. Nach LEIDIÉ (15) entstehen dabei Produkte mit einem Sauerstoffgehalt von 14·5—17·8 $\%$.

Wenn Rhodiumhydroxyd, $Rh_2(OH)_6$, erhitzt wird, so erglüht es plötzlich, und es bleibt ein graues Pulver, das nach CLAUS wahrscheinlich Rhodiumoxydul ist, vielleicht aber auch ein Gemenge von Rhodiumsesquioxyd und Metall. DEVILLE und DEBRAY (16) erhielten Rhodiumoxydul mit einem geringen Gehalt an Bleioxyd durch Schmelzen von Rhodium mit Bleiglätte, Borax und Blei, Cupellation des Regulus und Behandlung des erhaltenen Krystallpulvers mit Salpetersäure. Beim Erhitzen des Oxyduls im Wasserstoffstrom wird dasselbe unter Lichtentwicklung zu Metall reducirt.

Rhodiumoxyd, Rhodiumsesquioxyd, R_2O_3. Es wird durch Erhitzen des salpetersauren Rhodiumoxyds gebildet als graue, schwammige, irisirende Masse,

welche in Säuren unlöslich ist und durch Wasserstoff reducirt wird (CLAUS). Auch beim Glühen des Hydroxyds entsteht das Oxyd.

Rhodiumhydroxyd, $Rh_2(OH)_6$, wird aus einer Lösung von Natrium-Rhodiumsesquichlorid auf Zusatz von Kalilauge und etwas Alkohol als schwarze gallertartige Masse gefällt, welche nach dem Trocknen bräunlich schwarze, metallglänzende Stücke bildet. Von concentrirter Salzsäure wird es schwierig zu einer rothen Lösung von Sesquichlorid gelöst (CLAUS).

Ein Hydrat, $Rh_2(OH)_6 + 2H_2O$, entsteht folgendermaassen. Wenn Rhodiumchloridlösung mit Kalilauge versetzt wird, ohne dass letztere im Ueberschuss angewendet wird, so geht die rothe Farbe der Lösung in gelb über, die Flüssigkeit trübt sich, und es scheidet sich ein tief rosenrother Niederschlag ab, welcher ein Gemenge von Kalium-Rhodiumsesquichlorid und gelbem Rhodiumhydroxyd darstellt. Nach einiger Zeit wird auch das Doppelchlorid zersetzt, und der Niederschlag ist dann rein citrongelb, nach dem Trocknen blassgelb. Dies Hydrat enthält noch immer einige Procente Kali, die durch fortgesetztes Auswaschen nicht entfernt werden. In der Flüssigkeit, aus welcher das Hydrat abgeschieden wurde, bleibt stets Oxyd mit gelber Farbe gelöst.

Dies gelbe Hydrat löst sich leicht in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, schwefliger Säure, feucht auch in Essigsäure. Es bildet mit den Säuren meist gelbe Salze, aus deren Lösungen durch Kali das gelbe Hydrat sogleich gefällt wird. Von concentrirter Kalilauge wird das Hydrat, besonders wenn es feucht ist, ebenfalls gelöst; durch Verdünnen der Lösung mit Wasser wird es aber grossentheils wieder abgeschieden.

Rhodiumdioxyd, RhO_2, entsteht als braune Masse, wenn pulveriges Rhodiummetall wiederholt mit Aetzkali und Salpeter geschmolzen wird, wobei als Zwischenstufe Rhodiumsesquioxyd auftritt. Das Dioxyd ist in Säuren sowohl, als auch in Alkalien unlöslich. Das braune Oxyd entsteht begreiflich auch durch Schmelzen des Sesquioxyds mit Kali und Salpeter. Wenn das Rhodium noch mit anderen Platinmetallen, z. B. Iridium vereinigt ist, so zeigt die mit Kali und Salpeter oxydirte Masse andere Löslichkeitsverhältnisse. Nach dem Auslaugen der Schmelze bei Behandlung des Rückstandes mit Königswasser geht dann neben Iridium (als saures iridiumsaures Kalium) auch viel Rhodiumoxyd, nach CLAUS der grösste Theil desselben, in Lösung.

Rhodiumtetrahydroxyd, $Rh(OH)_4$. Wenn man Chlor in die alkalische Lösung des frisch gefällten gelben Rhodiumhydroxyds leitet, so entsteht zunächst schwarzbraunes gelatinöses Hydroxyd. Bald wird aber der Niederschlag, wenn man von Zeit zu Zeit Stücke Aetzkali hinzusetzt, pulvrig und grün, wobei die Flüssigkeit sich blauviolett färbt. Die grüne Verbindung hat die Zusammensetzung des Rhodiumtetrahydroxyds, $Rh(OH)_4$. CLAUS sieht dieselbe indessen als rhodiumsaures Rhodiumsesquioxyd, $Rh_2O_3 \cdot RhO_3 + 6H_2O$, an. Der Körper löst sich in Salzsäure mit blauer Farbe, die unter Chlorentwicklung allmählich in Dunkelrosa übergeht.

Die erwähnte violettblaue Lösung hält sich eine Zeit lang unverändert; dann scheidet sich unter Gasentwicklung ein blaues Pulver ab, wobei die Flüssigkeit farblos wird. Beim Trocknen geht der blaue Körper in grünes Tetrahydroxyd über. Wenn man die blaue Lösung vorsichtig mit Salpetersäure neutralisirt, so scheidet sich ein flockiger, blauer Niederschlag ab, der sich feucht in Salzsäure unter Chlorentwicklung mit blauvioletter Farbe auflöst. Diese Lösung geht beim

Erhitzen unter Chlorentwicklung in rothe Sesquichloridlösung über. Auch der zuletzt genannte blaue Niederschlag wird beim Trocknen grün.

CLAUS hält die blaue Lösung für die Lösung von rhodiumsaurem Kalium, den blauen Niederschlag für Rhodiumsäureanhydrid, RhO_3, die grüne Verbindung für rhodiumsaures Rhodiumoxyd, deren Farbe von der gelben des Sesquioxyds und der blauen Farbe des Trioxyds abhängig ist.

Man kennt nur Salze des Rhodiumoxyduls (Rhodoverbindungen) und des Sesquioxyds (Rhodiverbindungen).

Verbindungen mit Schwefel.

Rhodiumsulfür, RhS. Fein zertheiltes Rhodiummetall geht beim Erhitzen im Schwefeldampf unter Erglühen in das Sulfür über (BERZELIUS). VAUQUELIN hat es dargestellt durch Glühen von Ammonium-Rhodiumsesquichlorid mit Schwefel. Nach FELLENBERG (17) entsteht es durch Glühen des gefällten und getrockneten Sesquisulfids im Kohlensäurestrome. Es bildet dann eine bläulich weisse, metallglänzende Masse, die beim Erhitzen unter Luftzutritt schwammförmiges Metall bildet. Nach DEBRAY ist das Sulfür in Königswasser unlöslich, nach FELLENBERG wird es beim Erhitzen im Chlorgasstrom in Chlorschwefel und Rhodiumchlorür übergeführt.

Rhodiumsulfid, Rhodiumsesquisulfid, Rh_2S_3, wird aus Rhodisalzlösungen durch Schwefelwasserstoff als braunschwarzer Niederschlag gefällt, der in Schwefelalkalien löslich ist. Nach DEBRAY (18) scheint das Sulfid auch beim Zusammenschmelzen von Rhodiumpulver mit dem 20—30 fachen Gewicht Pyrit zu entstehen. Beim Behandeln der Schmelze mit Salzsäure geht dies Sulfid in die schwarze, in Salpetersäure lösliche Verbindung $Rh_2S_3O_2 + H_2O$ über. LEIDIÉ (19) hat das Sulfid durch Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über Rhodiumchlorid bei 360° dargestellt. Dasselbe bildet schwärzliche Krystallblättchen, die unterhalb 500° beständig sind. Es giebt beim Schmelzen im Knallgasgebläse den Schwefel vollständig ab, ist unlöslich in Schwefelalkalien und in Königswasser. Das auf nassem Wege gewonnene Sulfid ist nach LEIDIÉ $Rh_2S_3 \cdot 3H_2S$. Dieser Körper fällt schnell bei 100° als braunschwarzer Niederschlag aus, ist löslich in Bromwasser und in Königwasser; er geht durch andauerndes Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 100° in Rh_2S_3 über, welches sich nicht mehr in Bromwasser löst. Dies Sulfid wird auch durch Einwirkung einer zur völligen Fällung unzureichenden Menge Schwefelwasserstoff auf Rhodiumsalzlösung bei 100° erhalten.

Natrium-Rhodiumsulfid, $Rh_2S_3 \cdot 3Na_2S$, scheidet sich ab, wenn Natrium-Rhodiumchlorid mit concentrirtem überschüssigem Natriumsulfid versetzt wird. Dies Doppelsulfid wird durch Wasser zersetzt, ist aber bei Gegenwart überschüssigen Alkalisulfids beständig. Aus verdünnten Lösungen des Doppelchlorids fällt Alkalisulfid, Rh_2S_3, aus sehr verdünnten gelbes Rhodiumhydroxyd aus (LEIDIÉ).

Verbindungen mit den Halogenen.

Rhodiumchlorür, $RhCl_2$. Die Existenz dieses Chlorids ist nicht zweifellos. Nach BERZELIUS entsteht bei mässigem Erhitzen von Rhodium im Chlorstrom ein Rhodiumchlorürchlorid, welches beim Erwärmen mit Kalilauge in Oxyduloxydhydrat übergeht. Wird dieses mit Salzsäure behandelt, so geht Rhodiumsesquichlorid in Lösung, und das Chlorür bleibt als graurothes oder schmutzig violettes Pulver zurück.

FELLENBERG will das Chlorür beim Erhitzen von Rhodiumsulfür im Chlorstrome als rosenrothe, in Wasser und in Säuren unlösliche Masse erhalten haben.

Ammonium-Rhodiumchlorür,

$$4NH_4Cl \cdot RhCl_2 + 3\tfrac{1}{2}H_2O \quad \text{oder} \quad 8NH_4Cl \cdot Rh_2Cl_4 + 7H_2O.$$

Dieses Salz hat WILM (20) in folgender Weise erhalten. Rhodiumpulver wird mit Chlornatrium gemengt und im feuchten Chlorstrom aufgeschlossen. Aus der rothen Lösung des Reactionsproduktes, deren Farbe bei der Oxydation mit Königswasser sich nicht verändert, muss das überschüssige Kochsalz durch Zusatz von rauchender Salzsäure entfernt werden. Die mit Königswasser oxydirte Lösung wird dann nach Verjagung der überschüssigen Salzsäure mit Salmiaklösung erwärmt.

Beim Stehenlassen scheiden sich zunächst etwa vorhandene Iridium- und Ruthenium-Doppelsalze als röthlich-schwarzer, krystallinischer Niederschlag aus. Dann krystallisirt, vorausgesetzt, dass die Lösung königswasserhaltig ist und einen kleinen Ueberschuss an Chlorammonium enthält, das Rhodiumammoniumchlorür in glänzenden, himbeerrothen, sechsseitigen Tafeln aus. War kein überschüssiges Königswasser zugegen, so krystallisirt Ammonium-Rhodiumsesquichlorid,

$$Rh_2Cl_6 \cdot 6NH_4Cl + 3H_2O \quad \text{oder} \quad Rh_2Cl_6 \cdot 4NH_4Cl + 2H_2O,$$

aus. Aber auch diese Krystalle gehen durch Erwärmen ihrer Lösung mit Königswasser nach Zusatz von Salmiak in das Rhodiumdoppelchlorür über. Die Krystalle des letzteren verlieren bei 130° ihr Krystallwasser noch nicht. Die wässrige Lösung des Salzes verändert auf Zusatz von mehr Wasser allmählich die himbeerrothe Farbe und zeigt die reinrothe des Sesquichloriddoppelsalzes mit $6NH_4Cl$, darauf die gelbe des Doppelsalzes mit $4NH_4Cl$. Ammoniak bringt in der wässrigen Lösung des Ammonium-Rhodiumchlorürs keinen Niederschlag hervor, Schwefelwasserstoff fällt in der Wärme einen Niederschlag, der erst hellgelb, dann dunkelbraun und schwarzbraun ist. Kalilauge färbt die Lösung gelb, fällt aber nicht.

Rhodiumsesquichlorid, Rh_2Cl_6, bildet sich, wenn Rhodiummetall anhaltend im Chlorstrom geglüht wird, als bräunlich rothe Masse. Nach LEIDIÉ (15) nimmt Rhodium zwischen 360 und 440° nur etwa 7 % Chlor auf, bei 500 bis 550° weniger, als der Formel Rh_2Cl_6 entspricht. Das Sesquichlorid scheint über 450° nicht beständig zu sein. Aus dem Sulfid, Rh_2S_3, wird bei 440° aller Schwefel durch Chlor verdrängt, aber das Chlorid ist bei dieser Temperatur bereits theilweise dissociirt. Nach CLAUS erhält man das Chlorid leicht, wenn man ein rothes Rhodiumsesquichlorid-Doppelsalz mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt und die erkaltete Flüssigkeit in Wasser giesst. Es löst sich neben Alkalisulfat nur sehr wenig Rhodiumsalz, das wasserfreie Rhodiumsesquichlorid bleibt ungelöst. LEIDIÉ (19) hat diese Methode ohne Erfolg angewandt; es bildet sich nach ihm vielmehr Rhodiumsulfat, $Rh_2(SO_4)_3$. Er hat das Chlorid durch Erhitzen des Ammoniumdoppelchlorids, $Rh_2Cl_6 \cdot 6NH_4Cl + 3H_2O$, im wasserfreien Zustande auf 440° im Stickstoffstrome dargestellt, ferner durch Erhitzen von Rhodiumzinn, $RhSn_3$, auf 440° im Chlorstrome, wobei das Rhodiumchlorid als ziegelrothes Pulver zurückbleibt.

Das Rhodiumchlorid ist in Wasser und Säuren, selbst in Königswasser, völlig unlöslich. Mit concentrirter Kalilauge heiss behandelt, wird es gelblich. Es giebt erst bei starkem Glühen Chlor aus und wird auch beim Erhitzen im Wasserstoffstrom nur langsam reducirt.

Lösliches Rhodiumchlorid. Gelbes Rhodiumhydroxyd löst sich leicht in Salzsäure. Die gelbe Lösung wird beim Eindampfen rosenroth. Sie zeigt dann den allen Rhodisalzen eigenthümlichen bitteren Geschmack. Bei weiterem Eindampfen erhält man eine dunkelrothe, amorphe Masse von gewässertem Chlorid, $Rh_2Cl_6 + 8H_2O$, welche an der Luft zerfliesst und sich leicht in Wasser sowie in Alkohol mit rother Farbe auflöst, während sie in Aether unlöslich ist. Beim Erhitzen geht der Körper in wasserfreies, unlösliches Chlorid über; nach Leidié (18) wird er beim Erhitzen im Vacuum oder im Stickstoffstrome bei 360° vollständig in Sesquioxyd und Salzsäure zerlegt.

Das Rhodiumchlorid giebt mit den Alkalichloriden zwei Klassen von Doppelsalzen, die erste Reihe von der Formel $Rh_2Cl_6 \cdot 6RCl$, die zweite Reihe von der Formel $Rh_2Cl_6 \cdot 4RCl$.

Natrium-Rhodiumchlorid, $Rh_2Cl_6 \cdot 6NaCl + 24H_2O$, entsteht beim Erhitzen von Rhodium, bezw. Rhodiumchlorid und Chlornatrium im Chlorstrome; ferner durch Versetzen der Rhodiumchloridlösung mit der entsprechenden Menge Kochsalz. Aus der Lösung krystallisirt das Salz in grossen, stark glänzenden tiefrothen, ins Schwärzliche spielenden, triklinen Prismen. An der Luft verwittern dieselben und bilden dann ein pfirsichblüthenrothes Pulver. Beim Erhitzen schmilzt das Salz im Krystallwasser, wasserfrei bei Rothgluth. In noch höherer Temperatur wird daraus Metall reducirt (Claus). Leidié hält die früher schon von Berzelius gemachte Angabe aufrecht, dass das Salz nicht mit 24 (Claus), sondern mit 18 Mol. Wasser krystallisire.

Das Doppelchlorid löst sich leicht in Wasser mit cochenillerother Farbe auf. Aus dieser Lösung fällt Kalilauge, in geringer Menge zugesetzt, nach einiger Zeit einen kirschrothen Niederschlag, der ein Gemenge von Rhodiumhydroxyd und Kalium-Rhodiumchlorid ist (s. oben unter Rhodiumhydroxyd). Ein Ueberschuss von Kalilauge färbt die Lösung gelb, ohne dass eine Fällung entsteht. Aus dieser alkalischen Lösung des Rhodiumhydroxyds wird durch Alkohol schwarzes Hydroxyd gefällt. — Ammoniak bewirkt in der Lösung des Doppelchlorids die Ausscheidung eines Theiles Rhodium als gelbes Hydroxyd; die Flüssigkeit ist auch gelb und enthält eine ammoniakalische Rhodiumbase. — Borax fällt aus der Lösung des Doppelchlorids gelbes Hydroxyd rasch beim Erhitzen. Der Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht auf, weshalb sich Borax gut zur Fällung des Rhodiums eignet. Aehnlich verhält sich Natriumphosphat. — Jodkalium ändert die Farbe der Lösung in Gelb um; allmählich, rascher beim Erhitzen, fällt schwarzbraunes Rhodiumjodid aus. — Ameisensaures Natrium entfärbt die Lösung und reducirt beim Erhitzen zu Metall. — Salpetersaures Silber, Mercuronitrat, sowie essigsaures Blei rufen rosenrothe Niederschläge hervor, welche die entsprechenden Doppelchloride, z. B. $Rh_2Cl_6 \cdot 6AgCl$, sind.

Ammonium-Rhodiumchlorid, $Rh_2Cl_6 \cdot 6NH_4Cl + 3H_2O$, entsteht aus dem Natriumdoppelsalz durch Wechselzersetzung desselben mit concentrirter Salmiaklösung, ferner bei freiwilliger Verdunstung eines Lösungsgemisches von Rhodiumchlorid und Salmiak. Es bildet nach Keferstein (21) schöne, rhombische Prismen, nach Wilm (20) lange, vierseitige Säulen von rubinrother Farbe. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, auch in verdünnter Salmiaklösung, unlöslich in Weingeist. Beim Glühen des Salzes hinterbleibt metallisches Rhodium in Form der ursprünglichen Krystalle (Claus).

Tetraammonium-Rhodiumchlorid, $Rh_2Cl_6 \cdot 4NH_4Cl + 2H_2O$. Wenn man die Lösung des vorigen Salzes längere Zeit erwärmt und concentrirt, so

krystallisiren beim Erkalten kurze Prismen und Tafeln (nach WILM kurze oktaëderartige Pyramiden) des Salzes der zweiten Reihe aus.

Die Salz wurde schon von BERZELIUS, sowie von VAUQUELIN (22) beobachtet. Die Krystalle sind von dunkelrothbrauner Farbe und etwas schwerer in Wasser löslich als das vorige Doppelsalz. Das Salz konnte von LEIDIÉ nicht erhalten werden.

Kalium-Rhodiumchlorid, $Rh_2Cl_6 \cdot 6KCl + 6H_2O$, entsteht beim Verdunsten eines Lösungsgemisches von Rhodiumchlorid und Chlorkalium. Es bildet dunkelrothe, trikline, schwer lösliche Prismen. Die Lösung ist zinnoberroth mit einem Stich ins Violette. Nach LEIDIÉ lässt sich ein Salz dieser Formel nicht darstellen.

Tetrakalium-Rhodiumchlorid, $Rh_2Cl_6 \cdot 4KCl + 2H_2O$, schon von BERZELIUS und von WOLLASTON beschrieben, entsteht durch Glühen eines Gemenges von Rhodium und Chlorkalium im Chlorstrom. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung des Reactionprodukts krystallisiren braunrothe, vierseitige, ziemlich schwer in Wasser, nicht in Alkohol lösliche Prismen aus. Nach LEIDIÉ sind die Krystalle orthorhombisch und wasserfrei, K. SEUBERT und KOBBE (9) halten die Formel mit 2 Mol. H_2O aufrecht.

Aus der Mutterlauge dieses Salzes erhielten SEUBERT und KOBBE, nachdem der grösste Theil Chlorkalium durch Einleiten von Chlorwasserstoff ausgefällt war, tiefrothe, klare Prismen (wahrscheinlich $Rh_2Cl_6 \cdot 6KCl + 6H_2O$), welche verwittern und hellroth werden und dann die Zusammensetzung $Rh_2Cl_6 \cdot 6KCl + 3H_2O$ besitzen.

Rhodiumchlorid-Ammoniumchloronitrat, $Rh_2Cl_6 \cdot 6NH_4Cl \cdot 2NH_4NO_3$. Dies Salz entsteht nach LEIDIÉ (23), wenn man Rhodiumammoniumchlorid mit concentrirter Samiaklösung und Salpetersäure versetzt. Es fällt dann in chromchloridähnlichen Blättchen aus. Durch Wasser wird das Salz in $Rh_2Cl_6 \cdot 6NH_4Cl + 3H_2O$ übergeführt.

Sauerstoffhaltige Salze.

Salpetersaures Rhodiumoxyd, Rhodinitrat, $Rh_2(NO_3)_6 + 4H_2O$. Gelbes Rhodiumhydroxyd löst sich leicht in Salpetersäure auf. Beim Verdampfen der Lösung bleibt ein gummiartiges, gelbes, sehr hygroskopisches Salz zurück, welches in Weingeist unlöslich ist (CLAUS). BERZELIUS beschreibt ein dunkelrothes, zerfliessliches Salz, das mit Natriumnitrat ein krystallisirendes, dunkelrothes Doppelsalz bildet.

Salpetrigsaures Rhodiumoxyd-Kali, Kalium-Rhodinitrit, $Rh_2(NO_2)_6 \cdot 6KNO_2$. Wenn Rhodiumchloridlösung mit Kaliumnitrit erhitzt wird, so scheidet sich dies Doppelsalz als orangegelbes Krystallpulver aus, welches in Wasser sehr schwer, leicht in heisser Salzsäure sowie in überschüssigem Kaliumnitrit löslich ist. Die letztere Lösung wird nach CLAUS auf Zusatz von Schwefelammonium tief dunkelroth gefärbt.

Nach LEIDIÉ (24) fallen aus einer verdünnten, höchstens 5$\frac{0}{0}$ Metall enhaltenden Rhodiumchloridlösung mikroskopische, farblose Krystalle des Doppelnitrits. Das Salz wird durch starke Salzsäure in die Verbindung $Rh_2Cl_6 \cdot 6KCl + 3H_2O$ übergeführt, welche mit Wasser das beständige Chlorid $Rh_2Cl_6 \cdot 4KCl$ liefert.

Natrium-Rhodinitrit, $Rh_2(NO_2)_6 \cdot 6NaNO_3$, wird ähnlich wie das vorige Salz erhalten, bildet ein weisses, aus mikroskopischen Oktaëdern bestehendes Pulver, das auch in siedendem Wasser schwer löslich ist und selbst von con-

centrirter Salzsäure beim Erwärmen nur langsam zersetzt wird. Von Königswasser wird es nach LANG rasch zersetzt. Nach LEIDIÉ löst sich das Salz in $2\frac{1}{2}$ Thln. Wasser von 17° und wird durch Salzsäure in das Doppelchlorid $Rh_2Cl_6 \cdot 6NaCl + 18H_2O$ verwandelt.

Ammonium-Rhodiumnitrit, $Rh_2(NO_2)_6 \cdot 6NH_4NO_2$, ist ein farbloses, mikrokrystallinisches Pulver. Es giebt mit Salzsäure das Doppelchlorid $Rh_2Cl_6 \cdot 6NH_4Cl + 3H_2O$ (LEIDIÉ).

Barium-Rhodinitrit, $Rh_2(NO_2)_6 \cdot 3Ba(NO_2)_2$, bildet ein weisses, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver (LANG).

LEIDIÉ beschreibt das Salz als $Rh_2(NO_2)_6 \cdot 3Ba(NO_2)_2 + 12H_2O$, welches grosse Krystalle bildet und sich in 30 Thln. Wasser von 16° löst.

Rhodisulfit, schwefligsaures Rhodiumoxyd, $Rh_2(SO_3)_3 + 6H_2O$, wird durch Lösen von gelbem Hydroxyd in wässriger, schwefliger Säure und Abdampfen der Lösung als schwach gelbliche krystallinische Masse erhalten, welche in Wasser ziemlich, in Alkohol nicht löslich ist.

Natrium-Rhodosulfit, $4RhSO_3 \cdot 6Na_2SO_3 + 9H_2O$. Dies Salz scheidet sich aus, wenn das Natrium-Rhodiumchlorid nach dem BUNSEN'schen Verfahren der Rhodiumdarstellung (s. oben) mit Natriumbisulfit im Ueberschuss versetzt wird. SEUBERT und KOBBE haben dieses Salz näher untersucht. Der blassgelbe Niederschlag wurde mit kaltem Wasser gewaschen und über Phosphorsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Das Salz löst sich selbst in heissem Wasser nur schwierig, leicht in warmer Salpetersäure unter Entwicklung von schwefliger Säure. In diesem Salze tritt das Rhodium als zweiwerthiges Metall auf. Platin und Iridium bilden bei der analogen Reaction ebenfalls Platoso- bezw. Iridoso-Doppelsulfite.

Rhodisulfat, schwefelsaures Rhodiumoxyd, $Rh_2(SO_4)_3 + 12H_2O$, durch Auflösen des gelben Hydroxyds in Schwefelsäure, Eindampfen der Lösung und Waschen der krystallinischen Masse mit Weingeist dargestellt, bildet ein schwach gelbliches Salz (CLAUS).

Nach LEIDIÉ (23) bildet das Sulfat $Rh_2(SO_4)_3$, nachdem es durch Erhitzen auf 400° von überschüssiger Schwefelsäure befreit worden ist, ein ziegelrothes Pulver, welches durch Behandlung mit kochendem Wasser in ein citronengelbes Pulver des basischen Salzes $Rh_2(SO_4)_3 \cdot Rh_2O_3$ übergeführt wird.

BERZELIUS hat durch Behandeln von Rhodiumsulfid mit rauchender Salpetersäure ein braunes Salz erhalten. Durch gelindes Erhitzen von Rhodiumsulfid oder Glühen des Sulfats entsteht nach BERZELIUS ein schwarzes Oxydulsulfat.

Kalium-Rhodisulfat. Ein amorphes, hellgelbes Doppelsulfat erhielt CLAUS durch Auflösen von 5 Mol. Kaliumsulfat in der Lösung von 1 Mol. des vorigen Salzes und Eindampfen der Lösung. Durch Eindampfen der Mutterlauge von Kalium-Rhodicyanid und Erhitzen des Rückstandes mit concentrirter Schwefelsäure und Auslaugen der Masse mit Wasser erhielt CLAUS ein röthlich gelbliches, krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$.

Beim Schmelzen von Rhodiummohr mit Kaliumbisulfat entsteht unter Entweichen von schwefliger Säure eine dunkelrothbraune Masse. Wenn durch wiederholtes Erhitzen der Masse mit Schwefelsäure das Metall völlig umgewandelt ist, hat man eine nach dem Erkalten gelbe Salzmasse, welche mit Wasser eine gelbe Lösung giebt, aus der Alkalien nur einen Theil des Sesquioxyds als gelbes Hydrat fällen. Damit sich dieses vollständig bilde, muss die Lösung mit überschüssigem Natriumcarbonat eingedampft und der Rückstand geglüht werden.

Natrium-Rhodisulfat erhielt BUNSEN (5) durch Behandlung des Natrium-Rhodosulfits mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme (s. oben). Es bildet nach ihm ein fleischrothes Pulver, das selbst in Königswasser unlöslich ist und erst bei Rothgluth in Rhodium- und Natriumsulfat zerfällt. Nach SEUBERT und KOBBE hat das Salz die Zusammensetzung $Rh_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4$.

Rhodiphosphat, phosphorsaures Rhodiumoxyd. Bei Behandlung des gelben Hydroxyds mit concentrirter Phosphorsäure löst sich ein kleiner Theil zu saurem Salz mit gelber Farbe, der grössere Theil bleibt als gelbes, basisches Salz, $2(Rh_2O_3 \cdot P_2O_5) + (2Rh_2O_3 \cdot P_2O_5) + 32H_2O$, zurück (CLAUS). Die Lösung des sauren Salzes, zur Syrupconsistenz eingedampft, giebt bei Behandlung mit Alkohol ein Pulver von der Zusammensetzung $Rh_2O_3 \cdot P_2O_5 + 6H_2O$ oder $Rh_2(PO_4)_2$. Aus einer Lösung von Rhodiumchlorid wird durch Natriumphosphat ein gelber Niederschlag gefällt, der wesentlich gelbes Hydroxyd ist, welches Phosphorsäure und Natriumphosphat enthält.

Rhodiumbasen, Rhodiamminverbindungen.

Wie die übrigen Platinmetalle bildet auch das Rhodium beständige ammoniakalische Metallverbindungen. Dieselben stellen sich den entsprechenden Basen des Iridiums, mit welchem das Rhodium überhaupt eine gewisse Parallelität zeigt, zur Seite. Rhodiumbasen wurden schon von VAUQUELIN (4) sowie von BERZELIUS (25) dargestellt, später von CLAUS (3) näher untersucht. Die ausführlichen Untersuchungen von JÖRGENSEN (26) haben gezeigt, dass dieselben den entsprechenden Kobaltverbindungen vollkommen analog sind. Diese aus dem periodischen Gesetz folgende Analogie wird zweckmässig auch in der Nomenclatur zum Ausdruck gebracht. Die Rhodiumbasen sind nach dem Typus $Rh_2X_6 \cdot 10NH_3$ zusammengesetzt, also Decamminverbindungen. Man kennt solche der Purpureoreihe und der Roseoreihe (vergl. Bd. 5, pag. 602).

1. Purpureo-Rhodiumsalze.

Purpureo-Rhodiumchlorid, Chloropurpureorhodiumchlorid,

$$Rh_2Cl_6(NH_3)_{10} \text{ oder } Cl_2Rh_2(NH_3)_{10}Cl_4 = \begin{array}{l} Rh \begin{cases} NH_3 \cdot NH_3 \cdot NH_3 \cdot Cl \\ NH_3 \cdot NH_3 \cdot Cl \\ Cl \end{cases} \\ | \\ Rh \begin{cases} Cl \\ NH_3 \cdot NH_3 \cdot Cl \\ NH_3 \cdot NH_3 \cdot NH_3 \cdot Cl. \end{cases} \end{array}$$

Zur Darstellung dieses Salzes löst man Rhodiumzink in Königswasser, dampft die Lösung zur Trockne ein, behandelt den Rückstand mit Wasser, fällt aus der filtrirten Lösung etwas Iridium als Iridiumsalmiak und dampft das mit überschüssigem Ammoniak versetzte Filtrat zur Krystallisation ein. Man verdampft besser das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne und erhitzt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure. Wenn man heiss filtrirt, so bleibt das Purpureochlorid ungelöst zurück, während verschiedene Verunreinigungen sich in der braungelben Lösung befinden. Nach dem Auswaschen der Krystalle mit verdünnter Salzsäure und Wasser löst man dieselben in siedendem Wasser, wobei eine amorphe, braune Verbindung ungelöst bleibt, und bringt die Lösung sofort in ein Gemisch von 2 Vol. concentrirter Salzsäure und 2 Vol. Wasser. Es scheidet sich dann das Chlorpurpureorhodiumchlorid völlig rein als hellgelbes Pulver aus, während eine Verbindung mit gelber Farbe gelöst bleibt. Das Salz wird mit verdünnter Salzsäure, dann mit Alkohol ausgewaschen.

Das Purpureo-Rhodiumchlorid bildet kleine, glänzende, gelbe, oktaëderartige Krystalle des rhombischen Systems, isomorph mit Chloropurpureokobaltchlorid, vom Vol.-Gew. 2·027 bei 18·4°, löslich in 179 Thln. kaltem, reichlicher in heissem Wasser. Beim Glühen in Chlorgas geht das Salz in Rhodiumchlorid, beim Glühen in Chlorwasserstoffgas in metallisches Rhodium über. Letzteres wird auch beim Glühen im Wasserstoffstrom gebildet:

$$Rh_2Cl_6\cdot(NH_3)_{10} + 6H = 2Rh + 6NH_4Cl + 4NH_3.$$

Beim Glühen im Kohlensäurestrom entsteht ebenfalls Metall, neben Stickstoff, Ammoniak und Salmiak:

$$Cl_2Rh_2(NH_3)_{10}Cl_4 = 2Rh + 6NH_4Cl + 2NH_3 + 2N.$$

Durch Reductionsmittel wird das Salz leicht in Metall übergeführt, ist aber gegen Oxydationsmittel, selbst Königswasser oder Salzsäure und Kaliumchlorat beständig. Es ist sowohl in heisser, concentrirter Schwefelsäure, als auch in siedender Natronlauge unzersetzt löslich.

Chloropurpureorhodiumhydroxyd, $Cl_2Rh_2(NH_3)_{10}(OH)_4$, entsteht durch Erwärmen des Chlorids mit Wasser und Silberoxyd als gelbe, stark alkalische Flüssigkeit, die beim Eindampfen eine gelbliche, krystallinische Masse hinterlässt. Durch erneute Behandlung mit Silberoxyd in der Wärme geht dieselbe völlig in Roseorhodiumhydroxyd, $Rh_2(NH_3)_{10}(OH_2)_2(OH)_6$, über.

Chloropurpureorhodium-Platinchlorid, $Cl_2Rh_2(NH_3)_{10}Cl_4\cdot 2PtCl_4$, wird aus der Lösung des Chlorids durch Platinchlorid als gelblicher, krystallinischer, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag gefällt.

Chloropurpureorhodiumnitrat, $Cl_2Rh_2(NH_3)_{10}\cdot(NO_3)_4$, wird aus dem Hydroxyd oder dem Chlorid durch Einwirkuug von Salpetersäure erhalten und bildet mikroskopische Oktaëder, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Chloropurpureorhodiumsulfat, $2[Cl_2Rh_2(NH_3)_{10}]\cdot(SO_4)_3 + 3H_2SO_4$. Dies saure Salz entsteht beim Zusammenreiben des Chlorids mit kaltem Vitriolöl. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bildet es hellschwefelgelbe, glänzende, lange Prismen.

Das neutrale Salz $Cl_2Rh_2(NH_3)_{10}\cdot(SO_4)_2 + 4H_2O$ wird durch Neutralisiren des Hydroxyds mit Schwefelsäure erhalten. Es bildet ebenfalls hellgelbe Prismen die wie das vorige Salz in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Chloropurpureorhodiumcarbonat, $Cl_2Rh_2(NH_3)_{10}(CO_3)_2 + 2H_2O$, wird durch Behandlung des Chlorids mit Wasser und Silbercarbonat und Fällen des Filtrats mit Alkohol als hellstrohgelbes Krystallpulver erhalten, welches in Wasser leicht löslich ist und bei 115° zersetzt wird.

Chloropurpureorhodiumsiliciumfluorid, $Cl_2Rh_2(NH_3)_{10}(SiFl_6)_2$, scheidet sich in glänzenden Blättern aus, wenn man die heisse Lösung des Chlorids in starke Kieselfluorwasserstoffsäure fliessen lässt.

Bromopurpureorhodiumbromid, $Br_2Rh_2(NH_3)_{10}\cdot Br_4$. Dies Salz wird entweder in ähnlicher Weise wie das Chlorid dargestellt, oder einfacher aus dem letzteren, indem man dieses in heisser 7proc. Natronlauge löst und diese Lösung mit Bromwasserstoffsäure zersetzt, oder endlich, indem man eine Lösung des Roseorhodiumhydroxyds mit Bromwasserstoff sättigt. Es bildet tiefgelbe, rhombische Krystalle vom Vol.-Gew. 2·650 bei 17·5°, die in Wasser schwer löslich sind.

Aus diesem Salze wird das Bromopurpureorhodium-Platinbromid-Doppelsalz, $Br_2Rh_2(NH_3)_{10}Br_4\cdot(PtBr_4)_2$, in Form goldglänzender, gelblichrother Krystall-

aggregate gebildet, wenn die kalte Lösung desselben in Natriumplatinbromid einfiltrirt wird. Bei Anwendung einer kochenden Lösung des Bromobromids fallen tiefzinnoberrothe Krystalle.

Bromopurpureorhodiumnitrat, $Br_2Rh_2(NH_3)_{10}\cdot(NO_3)_4$, bildet oktaëdrische Krystalle von der Farbe des Bariumchromats.

Jodopurpureorhodiumjodid, $J_2Rh_2(NH_3)_{10}J_4$, wird zweckmässig aus dem Roseohydroxyd und Jodwasserstoffsäure gewonnen. Durch Ueberführen in das Jodochlorid, $J_2Rh_2(NH_3)_{10}Cl_4$, Umkrystallisiren desselben und Einfliessenlassen seiner Lösung in Jodwasserstoffsäure wird es rein dargestellt. Es bildet gelbrothe, rhombische Krystalle vom Vol.-Gew. 3·11 bei 14·8°, die in kaltem Wasser sehr schwer mit orangegelber Farbe löslich sind.

Das aus diesem Salze dargestellte Jodopurpureorhodiumchlorid, $J_2Rh_2(NH_3)_{10}\cdot Cl_4$, bildet ein chromgelbes Krystallpulver.

Jodopurpureorhodiumplatinjodid, $J_2Rh_2(NO_3)_{10}\cdot(NO_3)_4$, chromgelber, in kleinen Oktaëdern krystallisirender Niederschlag.

Jodopurpureorhodiumnitrat, $J_2Rh_2(NH_3)_{10}\cdot J_4\cdot 2PtJ_4$, wird aus der Lösung des Jodopurpureojodids mittelst Calciumplatinjodids als schwarzer krystallinischer Niederschlag gefällt.

Jodopurpureorhodiumsiliciumfluorid, $J_2Rh_2(NH_3)_{10}\cdot(SiFl_6)_2$, bildet mikroskopische, stark glänzende, hell chromgelbe, rectanguläre Blätter.

Jodopurpureorhodiumsulfat. Das gewässerte normale Sulfat,

$$J_2Rh_2(NH_3)_{10}\cdot(SO_4)_2 + 6H_2O,$$

bildet sich beim Zusammenreiben des Jodochlorids mit concentrirter Schwefelsäure. Die orangegelbe Masse wird in Wasser gelöst und die Lösung mit Weingeist versetzt. Es scheiden sich ziemlich grosse, orangegelbe Krystalle ab, welche an der Luft nicht verwittern. Aus der Mutterlauge erhält man durch weiteren Zusatz von Weingeist das wasserfreie normale Sulfat.

Nitratopurpureorhodiumnitrat, $(NO_3)_2Rh_2(NH_3)_{10}(NO_3)_4$, wird durch Erhitzen des Roseorhodiumnitrats auf 100° oder durch Auflösen desselben in Wasser, Versetzen der Lösung mit dem gleichen Volumen concentrirter Salpetersäure und Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade erhalten. Es bildet dann eine schwach gelblich weisse, krystallinische Masse. Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz unter Deflagration.

Nitratopurpureorhodiumchlorid, $(NO_3)_2Rh_2(NH_3)_{10}Cl_4$, entsteht durch Behandlung des Nitrats mit kalter Salzsäure. Schwach grünlich gelber Niederschlag mikroskopischer Oktaëder. Aus der Lösung derselben fällt Jod-Jodkaliumlösung einen gelben Niederschlag von Nitratojodid. Fluorkieselwasserstoffsäure bildet nach längerem Stehen einen Niederschlag von ziemlich grossen Prismen.

Nitratopurpureorhodiumdithionat, $(NO_3)_2Rh_2(NH_3)_{10}(S_2O_6)_2 + 2H_2O$, wird durch Fällung der Lösung des Nitrats oder Chlorids mit Natriumdithionat als seideglänzender, schneeweisser Niederschlag erhalten.

Nitritopurpureorhodiumnitrat, Xanthorhodiumnitrat,

$$(NO_2)_2Rh_2(NH_3)_{10}(NO_3)_2.$$

Dieses Salz entsteht, wenn man 5 Grm. Chloropurpureochlorid mit 50 Cbcm. Wasser und 30 Cbcm. 7proc. Natronlauge auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt, die (basisches Roseochlorid enthaltende) Lösung mit 10 Grm. Natriumnitrat und portionsweise mit 100 Cbcm. verdünnter Salpetersäure (2 Vol. Säure vom spec. Gew. 1·4 und 2 Vol. Wasser) versetzt. Das ausgeschiedene weisse Krystallpulver wird mit Salpetersäure, dann mit Alkohol gewaschen und aus

heissem Wasser umkrystallisirt. Die Krystalle zersetzen sich bei 100° unter Feuererscheinung. Das Salz ist gegen Natronlauge, Schwefelammonium u. s. w. selbst bei Siedehitze sehr beständig. Durch Kochen mit Salzsäure geht es allmählich unter Entwicklung von Stickstoffoxychloriden in Chloropurpureorhodiumchlorid über. Beim Kochen der Lösung des Salzes in concentrirter Salpetersäure scheidet sich allmählich Nitratopurpureonitrat aus.

Nitritopurpureorhodiumchlorid, $(NO_2)_2Rh_2(NH_3)_{10}\cdot Cl_4$, wird ebenso wie das Nitrat unter Anwendung von Salzsäure statt Salpetersäure dargestellt. Es bildet ein gelblich weisses Pulver von oktaëdrischen Krystallen. Es ist leichter löslich als das Nitrat und wie dieses sehr beständig. Das Platindoppelsalz, $(NO_2)_2Rh_2(NH_3)_{10}Cl_4\cdot(PtCl_4)_2$, ist ein chamoisgelber, krystallinischer Niederschlag. Mit Silberoxyd und Wasser behandelt, liefert das Chlorid das

Xanthorhodiumhydroxyd, welches stark alkalisch reagirt und Metallsalze fällt, selbst Natriumnitrat zersetzt, sehr beständig ist und nicht in Roseoverbindung übergeht.

Nitritopurpureorhodiumbromid, $(NO_2)_2Rh_2(NH_3)_{10}Br_4$, wird aus der Lösung des Xanthonitrats mittelst Bromwasserstoffsäure als weisses, krystallinisches Salz gefällt.

Nitritopurpureorhodiumsulfat, $(NO_2)_2Rh_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2$. Beim Zusammenreiben des Xanthochlorids mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich Chlorwasserstoff, aber kein Stickstoffoxyd. Der klare Syrup, mit Wasser versetzt, erstarrt zu einem Brei farbloser Nadeln des sauren Salzes

$$2[(NO_2)_2Rh_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2]\cdot 3H_2SO_4.$$

Die heisse, wässrige Lösung desselben wird mit Weingeist bis zur Trübung versetzt, worauf sich centimeterlange Nadeln des normalen Salzes ausscheiden. Das saure Salz wird in langen Nadeln erhalten, wenn 6 Grm. Xanthonitrat in 100 Cbcm. heissem Wasser gelöst werden und die Lösung in 17 proc. Schwefelsäure einfiltrirt wird. Die Mischung wird heiss mit dem gleichen Volumen Weingeist versetzt. Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen und hinterlässt Rhodiummetall in der Krystallform des Salzes.

Nitritopurpureorhodiumdithionat,

$$(NO_2)_2Rh_2(NH_3)_{10}(S_2O_6)_2 + 2H_2O,$$

wird aus der Lösung des Nitrats durch Wechselzersetzung als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten.

Nitritopurpureorhodiumsiliciumfluorid, $(NO_2)_2Rh_2(NH_3)_{10}(SiFl_6)_2$, schneeweisser, seideglänzender Niederschlag, aus rhombischen Tafeln bestehend.

2. Roseo-Rhodiumsalze.

Dieselben entstehen aus den Purpureosalzen durch Behandlung der letztern mit heisser Alkalilauge oder Ammoniakflüssigkeit, das Hydroxyd durch Behandlung des Chloropurpureochlorids mit Wasser und Silberoxyd (s. oben).

Roseorhodiumhydroxyd, $Rh_2(NH_3)_{10}(OH_2)_2(OH)_6$. Das bei Behandlung von Chloropurpureorhodiumchlorid mit Silberoxyd und Wasser in der Kälte entstehende Chloropurpureohydroxyd geht beim Erwärmen in ein Gemisch von Roseochlorid und Roseohydroxyd über; bei weiterer Behandlung mit Silberoxyd erhält man nur letzteres. Die Zersetzung des Bromopurpureobromids und des Jodopurpureojodids erfolgt noch leichter in diesem Sinne. Die Lösung des Hydroxyds giebt nach dem Neutralisiren mit Salzsäure die für Roseosalze charakteristischen Reactionen, besonders mit Ferricyankalium in geringster Menge einen

charakteristischen Niederschlag, der von der entsprechenden Chromverbindung nicht zu unterscheiden ist.

Roseorhodiumbromid, $Rh(NH_3)_{10}(OH_2)_2Br_6$, fällt auf Zusatz concentrirter Bromwasserstoffsäure zu der Lösung des Hydroxyds als blassgelbes Krystallpulver. Ferner entsteht es nach der allgemeinen Reaction durch Kochen des Chloropurpureochlorids mit Natronlauge und Uebersättigen der Lösung mit Bromwasserstoffsäure. Das Bromid geht beim Erhitzen auf 100° oder beim Umkrystallisiren in das Purpureosalz über. Die Lösung giebt mit Natriumplatinbromid einen prächtig zinnoberrothen Niederschlag, der zwei verschiedene Krystallformen zeigt. Wasserstoffplatinbromid mit Schwefelsäure vermischt, giebt einen goldglänzenden Niederschlag des Sulfatplatinbromids, Wasserstoffgoldbromid mit Magnesiumsulfat eine fast schwarze metallglänzende Fällung von rectangulären Tafeln; Fluorkieselwasserstoff fällt kleine, weisse Nadeln.

Roseorhodiumnitrat, $Rh_2(NH_3)_{10}(OH_2)_2(NO_3)_6$, wird aus dem Hydroxyd und Salpetersäure als weisser, prächtig glänzender Niederschlag erhalten. Bei 100° verliert das Nitrat 2 Mol. Wasser und geht in Nitratopurpureorhodiumnitrat über. Dieselbe Umwandlung tritt bei längerer Aufbewahrung ein.

Roseorhodiumnitratplatinchlorid,

$$Rh_2(NH_3)_{10}(OH_2)_2(NO_3)_2 \cdot PtCl_6 + 2H_2O,$$

wird aus der Lösung des Nitrats durch Wasserstoffplatinchlorid als orangegelbes, krystallinisches Salz gefällt. Bei 100° verliert es zunächst die 2 Mol. Krystallwasser und geht dann unter Verlust von 2 Mol. Wasser in Nitratopurpureorhodiumplatinchlorid über, aus welchem beim Schütteln mit verdünnter Salzsäure das Platinchlorid entfernt wird.

Roseorhodiumsulfat, $Rh_2(NH_2)_{10}(OH_2)_2(SO_4)_3 + 3H_2O$, wird durch Fällen der mit Schwefelsäure neutralisirten Hydroxydlösung mit Weingeist in kleinen, weissen, oktaëdrischen Krystallen erhalten. Dieselben können aus heissem Wasser umkrystallisirt werden und bilden dann grosse, quadratische Prismen.

Roseorhodiumjodidsulfat, $Rh_2(NH_3)_{10}(OH)_2(SO_4)_2J_2$, wird aus der Lösung des Sulfats als gelblich weisses Krystallpulver gefällt.

Roseorhodiumsulfatplatinchlorid, $Rh_2(NH_3)_{10}(OH_2)_2(SO_4)_2 \cdot PtCl_6$, bildet einen seideglänzenden, chamoisfarbenen Niederschlag.

Roseorhodiumorthophosphat, $Rh_2(NH_3)_{10}(OH_2)_2 \cdot (HPO_4)_3 + 4H_2O$, aus dem Hydroxyd und Phosphorsäure dargestellt, bildet einen weissen, pulvrigen Niederschlag, der beim Stehen unter Wasser in hellgelbe Krystalle übergeht; in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Natrium-Rhoseorhodiumpyrophosphat,

$$Rh_2(NH_3)_{10}(OH_2)_2 \cdot (NaP_2O_7)_2 + 23H_2O,$$

entsteht, wenn man die Lösung des Roseohydroxyds mit Salzsäure nahezu neutralisirt und mit pyrophosphorsaurem Natrium versetzt, bis der entstehende amorphe, weisse Niederschlag sich wieder gelöst hat. Alsbald scheidet sich dann das Doppelsalz in schneeweissen, seideglänzenden, sechsseitigen Tafeln aus.

JÖRGENSEN hat auch Rhodium-Pyridinverbindungen von der Constitution

$$Cl_4Rh_2 \begin{cases} C_5H_5N \cdot C_5H_5N \cdot C_5H_5N \cdot C_5H_5N \cdot Cl \\ C_5H_5N \cdot C_5H_5N \cdot C_5H_5N \cdot C_5H_5N \cdot Cl \end{cases}$$

dargestellt, VINCENT (27) Rhodiaminbasen, welche Methylamin statt Ammoniak enthalten, nämlich $Rh_2(NCH_3H_2 \cdot HCl)_8Cl_6$, sodann $Rh_2[NH(CH_3)_2 \cdot HCl]_8Cl_6$ und $Rh_2[N(CH_3)_3 \cdot HCl]_8Cl_6$.

Analytisches Verhalten.

Aus festen Rhodiumverbindungen lässt sich durch Glühen im Wasserstoffstrom Metall abscheiden. Dieses ist unlöslich in Königswasser; es ertheilt beim Schmelzen mit Kaliumbisulfat diesem eine gelbe Farbe, indem sich Rhodiumsesquioxyd bildet. Die vollständige Auflösung des Rhodiums in dem Sulfat lässt sich nur durch sehr oft wiederholtes Schmelzen bewirken. Von den edlen Metallen lösen sich ausser Rhodium nur noch Silber und Palladium in schmelzendem Kaliumsulfat.

Die Rhodiumsesquioxyd-Lösungen verhalten sich gegen einige Reagentien anders als eine Rhodiumchloridlösung. Durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure werden jene in Chloridlösung übergeführt.

Kalihydrat erzeugt in den Rhodiumsesquioxydlösungen eine Fällung von gelbem Hydroxyd, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels mit gelber Farbe löslich ist. Beim Kochen dieser Lösung fällt gelatinöses schwarzes Hydroxyd aus. In Rhodiumchloridlösung entsteht anfänglich durch Kalihydrat keine Fällung; nach einiger Zeit geht aber die rothe Farbe der Lösung in gelb über, und es fällt dann ein gelber, bei Ueberschuss von Kalihydrat ein braunschwarzer Niederschlag aus. Auf Zusatz von Alkohol zu der alkalischen Chloridlösung fällt alsbald schwarzes Hydroxyd aus. Wenn die Rhodiumchloridlösung Palladiumchlorür enthält, so färbt sich die nach Zusatz von Kalihydrat gelbrothe Lösung rosenroth, dann gelb, und beim Erhitzen scheidet sich ein dunkelfleischrother Niederschlag aus (CLAUS).

Ammoniak ruft einen Niederschlag hervor, der aber nicht die ganze Menge Rhodium enthält; derselbe ist in verdünnter Salzsäure löslich. Verdünnte Rhodiumlösungen werden durch Ammoniak überhaupt nicht gefällt, auch nicht nach Zusatz von Alkohol. Bei Gegenwart von Palladiumchlorür entsteht durch Ammoniak ein hellrosenrother Niederschlag, der neben dem Palladium alles Rhodium enthält.

Natriumcarbonat fällt nach einiger Zeit quantitativ gelbes Hydroxyd.

Natriumnitrit verändert die Chloridlösung zunächst nicht; beim Erhitzen wird dieselbe gelb. Nach längerem Kochen oder beim Eindampfen zur Trockne wird das Rhodium zum Theil als orangegelber krystallinischer Niederschlag gefällt, der in heissem Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich ist, zum Theil bildet das Rhodium ein in Wasser lösliches, in Alkohol unlösliches gelbes Salz [GIBBS (28)].

Bariumcarbonat fällt aus Rhodiumsesquioxydlösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur das Oxyd vollständig, aus Chloridlösung erst beim Kochen.

Natriumphosphat bewirkt beim Erhitzen der Lösung einen Niederschlag von gelbem Hydroxyd.

Borax wirkt ebenso, und zwar wird das Hydroxyd dadurch vollständig abgeschieden, beim Erhitzen sogleich. Diese Reaction zeigt keines der übrigen Platinmetalle.

Oxalsäure erzeugt keinen Niederschlag. Ebenso wenig Ferro- und Ferricyankalium; beim Erhitzen mit diesen Verbindungen entsteht aber eine grünbraune Färbung.

Silbernitrat, Mercuronitrat, Bleiacetat bewirken rosenrothe Niederschläge.

Zinnchlorür färbt die rothe Rhodiumchloridlösung dunkelbraun, fällt aber nichts aus.

Jodkalium färbt die Lösung gelb, dann dunkel, und schliesslich fällt schwarzes Rhodiumjodid aus, in der Wärme rasch.

Ameisensaures Natrium reducirt beim Erhitzen das gelöste Salz zu metallischem Rhodium.

Schwefelwasserstoff erzeugt nach einiger Zeit, rascher beim Erhitzen, eine braune Fällung von Sulfid, ohne dass die darüber befindliche Flüssigkeit entfärbt wird.

Schwefelammonium bewirkt erst beim Erhitzen einen braunen Niederschlag von Schwefelrhodium, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslich ist.

Zink reducirt Rhodiummetall aus seinen Auflösungen als schwarzen Niederschlag.

Bestimmung und Trennung des Rhodiums*).

Am besten wird das Rhodium als Metall bestimmt. Man kann die Rhodiumlösung mit Natriumcarbonat versetzen, zur Trockne eindampfen und den Rückstand im Platintiegel glühen. Beim Behandeln der Masse mit Wasser bleibt Rhodiumsesquioxyd zurück, das auf dem Filter mit Salzsäure, dann mit Wasset ausgewaschen wird, worauf man dasselbe im Porcellantiegel in einer Wasserstoffgasatmosphäre glüht. Die Reduction zu Metall geht sehr leicht von statten.

Die Trennung des Rhodiums von andern Metallen, mit welchen es gemischt oder legirt ist, namentlich aus dem Metallgemenge, welches aus der Lösung der Platinerze nach Abscheidung des Platinsalmiaks durch Zink oder Eisen gefällt worden ist, kann so ausgeführt werden, dass man die Masse, mit Chlornatrium gemischt, im Chlorstrome glüht und nach dem Erkalten mit Alkohol auszieht. Die Natriumdoppelchloride des Platins, Iridiums, Kupfers, Eisens sind in Alkohol löslich, das Natriumrhodiumchlorid bleibt ungelöst.

Nach Deville und Debray wird das Metallgemenge mit dem gleichen Gewicht Blei und dem doppelten Gewicht Bleiglätte geschmolzen. Der Bleiregulus enthält alle Metalle, welche weniger oxydabel als Blei sind. Salpetersäure löst daraus das Blei, Kupfer, Palladium und ein wenig Rhodium. Der Metallrückstand wird mit Chlornatrium und Chlor behandelt. Diese Methode empfiehlt sich besonders zur Entfernung der etwa vorhandenen Silicate durch die Glätte.

Die von Berzelius empfohlene Methode, das Rhodium durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat löslich zu machen, ist nur dann mit Erfolg auszuführen, wenn sehr wenig Rhodium vorhanden ist.

Von Palladium kann man das Rhodium trennen, indem man das erstere aus der Lösung, welche die Metalle als Chlorverbindungen enthält, mit Quecksilbercyanid ausfällt. Die Lösung muss vorher erhitzt werden, damit sie kein freies Chlor enthält und alles Palladiumchlorid in Chlorür verwandelt ist. Das Filtrat von der Fällung wird nach Wollaston mit Salzsäure versetzt, um das überschüssige Quecksilbercyanid in Chlorid zu verwandeln, und zur Trockne verdampft. Die Masse wird fein gepulvert und mit Alkohol extrahirt, welcher sämmtliche Doppelchloride mit Ausnahme des Natrium-Rhodiumchlorids auflöst.

Die von Deville benutzte Methode, um Rhodium von Palladium, sowie auch von Kupfer und Eisen zu trennen, nämlich Eindampfen der Lösung mit Salpetersäure, starkes Glühen des mit Schwefelammonium befeuchteten Rückstandes mit Schwefel, Digestion des Glührückstandes mit concentrirter Salpetersäure, wobei nur Rhodium zurückbleibt, ist nach Claus fehlerhaft.

*) Vergl. H. Rose, Handbuch der analytischen Chemie.

Von Kupfer, mit welchem das Rhodium im Platinerz vorkommt, kann man dasselbe trennen, indem man die Lösung mit Schwefelwasserstoff sättigt und längere Zeit an einem warmen Orte stehen lässt. Das Kupfersulfid ist dann vollständig, das Rhodiumsulfid zum grössten Theil gefällt. Aus der filtrirten Flüssigkeit erhält man beim Erhitzen noch etwas Schwefelrhodium. Die gefällten Sulfide werden in einem Platintiegel geröstet. Aus dem Rückstande wird durch Salzsäure das Kupferoxyd entfernt. Das in dem Filtrat von den Sulfiden noch zurückgebliebene Rhodium wird durch Eindampfen der Lösung mit Natriumcarbonat (s. oben) gewonnen. Das Rhodiumsesquioxyd wird durch Glühen im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt.

Von Blei wird das Rhodium durch Ausfällen des ersteren mit Schwefelsäure getrennt.

Die Trennung von Eisen kann folgendermaassen ausgeführt werden. Man fällt aus der sauren Lösung das Rhodium zum grössten Theil als Sulfid. Im Filtrat wird das Eisenoxydul durch Salpetersäure in Oxyd verwandelt. Das darauf durch Ammoniak gefällte Eisenhydroxyd enthält etwas Rhodiumoxyd. Dieser Niederschlag wird durch Wasserstoff reducirt, und aus dem Metall-Gemisch wird das Eisen durch Salzsäure ausgelöst. Die mit Ammoniak gefällte Flüssigkeit enthält noch etwas Rhodiumoxyd, welches durch Natriumcarbonat ausgeschieden wird. R. BIEDERMANN.

Rubidium*) (s. auch Cäsium in Bd. II, pag. 422). Als KIRCHHOFF und BUNSEN (1) im Jahre 1860 das Metall in dem sächsischen Lepidolith von Penig entdeckt hatten, gaben sie demselben wegen seiner beiden charakteristischen Spectrallinien im Roth den Namen Rubidium, von *rubidus*, dunkelroth.

Vorkommen. Man hat das Rubidium häufig, aber immer nur in geringer Menge im Mineral- und Pflanzenreiche aufgefunden. Von den Arten des Vorkommens seien die folgenden erwähnt.

Der Lepidolith von Rozena in Mähren, ein fluorhaltiger Lithionglimmer

*) 1) KIRCHHOFF u. BUNSEN, POGG. Ann. 113, pag. 337; 119, pag. 1; Ann. 122, pag. 347; 135, pag. 367. 2) GRANDEAU, Ann. chim. phys. (3) 67, pag. 155. 3) ALLEN, Sillim. Amer. Journ. (2) 34, pag. 367; Journ. pr. Chem. 88, pag. 81. 4) ERDMANN, Journ. pr. Chem. 86, pag. 377, 448. 5) LASPEYRES, Ann. 134, pag. 349. 6) SCHRÖTTER, Wien. Akad. Ber. (2) 50, pag. 268. 7) ENGELBACK, Ann. 135, pag. 126. 8) COSSA, Accad. dei Lincei, vol. 11. 9) V. THAN, Ann. Suppl. Bd. 2, pag. 84. 10) LEFÈVRE, Compt. rend. 55, pag. 430. 11) BUNSEN, Ann. 122, pag. 347. 12) LECOQ DE BOISBAUDRAN, Bull. soc. chim. 17 (1872), pag. 551. 13) STOLBA, DINGL. pol. Journ. 197, pag. 326; 198, pag. 235. 14) SHARPLES, Sillim. Amer. Journ. 48, pag. 78; Bull. soc. chim. 1869, pag. 236. 15) BUNSEN, Ann. 99, pag. 1. 16) PETERSEN, DINGL. pol. Journ. 224, pag. 176. 17) SETTERBERG, Ann. 211, pag. 100. 19) BUNSEN, Ann. 125, pag. 367. 20) LECOQ DE BOISBAUDRAN, Spectres lumineux (1874), pag. 46; POGG. Ann. 113, pag. 337. 21) PICCARD, Journ. pr. Chem. 86, pag. 454. 22) GODEFFROY, Ann. 181, pag. 176. 23) HARNACK u. DIETRICH, Arch. f. experim. Pathol. 19, pag. 153. 24) NILSON, Bull. soc. chim. 27, pag. 210. 25) GODEFFROY, Arch. Pharm. (3) 9, pag. 343; 12, pag. 47; Ber. 1878, pag. 344. 26) WYROUBOFF, Bull. soc. chim. 48, pag. 134, 630. 27) ROSENBLADT, Ber. 19, pag. 2535. 28) REISSIG, Ann. 121, pag. 33. 29) LOUGININE, Ann. 121, pag. 123. 30) CLARKE, Sillim. Amer. Journ. (3) 13, pag. 291. 31) DITTE, Compt. rend. 89, pag. 641. 32) R. WEBER, Ber. 17, pag. 2497. 33) DELAFONTAINE, N. Arch. scienc. phys. nat. 30, pag. 233. 34) JÖRGENSEN, GMELIN-KRAUT, Handb. II, 2. Abth., pag. 216. 35) STOLBA, Journ. pr. Chem. 102, pag. 1. 36) BEKETOW, Journ. Russ. phys. chem. Ges. 1888, pag. 363; Ber. 1888, Rf. pag. 424. 37) DITTMAR, Journ. Soc. Chem. Ind. 7, pag. 730.

enthält nach KIRCHHOFF und BUNSEN 0·24 ⅌ Rubidium neben Spuren von Cäsium. Lepidolith von Prag enthält nach GRANDEAU (2) etwa gleiche Mengen Rubidium und Cäsium; amerikanischer Lepidolith, aus dem Staate Maine, nach ALLEN (3), 0·24 ⅌ Rubidium.

Nach ERDMANN (4) ist der Orthoklas von Karlsbad rubidiumhaltig; nach LASPEYRES (5) der Melaphyr, GRANDEAU hat im Petalit, $3(Li, Na)_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 30SiO_2$, Spuren von Rubidium und Cäsium entdeckt, SCHRÖTTER (6) im Glimmer von Zinnwald, ENGELBACK (7) im Basalt, ERDMANN im Stassfurter Carnallit, COSSA (8) im Alaun von Volcano.

Ferner hat man Rubidium in vielen Pflanzenaschen nachgewiesen, so in der Asche der Eiche und anderer Waldbäume [THAN (9)], in den Tabakblättern, im Weinstein, im Thee, Coca, Kaffee (GRANDEAU). Aus der Zuckerrübenasche hat GRANDEAU auf 1 Kgrm. löslicher Salze 1·87 Grm. Rubidiumchlorid, LEFÈVRE (10) 1·3—2·1 Grm. gewonnen.

Nach denselben Autoren enthalten die Mutterlaugen von der Salpeterraffinerie Rubidium.

Die Pflanzen zeigen nach BUNSEN eine merkwürdige Verschiedenheit in ihrer Absorptionsfähigkeit für die Alkalimetalle. Während einige, selbst in rubidiumreicher Lepidolitherde cultivirt, keine Spur des Metalls aufnehmen, entziehen andere dasselbe solchen Erdarten, in welchen selbst durch Spectralanalyse kein Rubidium nachgewiesen werden kann. Ein physiologischer Grund für diese Auswahl ist nicht anzugeben. Uebrigens scheint das Rubidium in den nordfranzösischen Zuckerrübenfeldern seine Herkunft in dem zum Düngen dieser Felder benutzten Chilisalpeter zu haben.

Rubidium hat man endlich auch in vielen Mineralwässern aufgefunden. In der Dürkheimer Mineralquelle fand BUNSEN (1860) 0·00021 Rubidiumchlorid im Liter. Die Wässer von Kissingen, Theodorshall bei Kreuznach, Nauheim enthalten Spuren, die Ungemach-Quelle in Baden 0·0013 Grm. Chlorid pro Liter. Im Kochbrunnen von Wiesbaden, in der Quelle von Soden hat BUNSEN ebenfalls die Anwesenheit von Rubidium festgestellt, SCHRÖTTER in den Mineralwässern von Hall, Ebensee und Aussee; GRANDEAU in der Grande-Grille-Quelle von Vichy, sowie in der von Bourbonne-les-Bains, Dep. Haute Marne, welche im Liter 0·019 Grm. Rubidiumchlorid und 0·031 Grm. Cäsiumchlorid enthält.

Darstellung. Wenn man Lepidolith als Rohmaterial anwendet, so scheidet man zunächst die alkalischen Erden und das Lithion ab, wie dies beim Lithium (Bd. 6, pag. 512) beschrieben worden ist. Der die Alkalimetalle als Chloride enthaltende Rückstand wird mit einer Menge Platinchlorid versetzt, die nicht hinreicht, um alles Kalium zu fällen. In dem Niederschlage befinden sich die Platindoppelchloride des Cäsiums und Rubidiums. Man wäscht denselben wiederholt mit heissem Wasser aus. Der Rückstand wird dann getrocknet und durch Glühen im Wasserstoffstrom reducirt. Man löst aus dem Rückstand die Chloride mit Wasser auf, fällt die Lösung wiederum mit Platinchlorid und wiederholt das ganze Verfahren mehrere Male.

Das schliesslich erhaltene Chlorid darf im Spectralapparat nur die Rubidiumlinien zeigen. Es gelingt verhältnissmässig leicht, die letzten Spuren Kalium zu beseitigen, die Spectrallinien des Lithiums und Cäsiums sind aber fast immer noch wahrnehmbar. Man kann das Chlorid auch in der Weise auf Reinheit prüfen, dass man eine bestimmte Menge desselben mit Silbernitrat fällt und das Gewicht Chlorsilber bestimmt. Wenn das Ergebniss von zwei auf einander folgenden Operationen das gleiche ist, so kann man genügende Reinheit des Präparats annehmen. Man kann ferner so verfahren, dass man die Chloridmasse durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat in Carbonate überführt und die Masse mit absolutem Alkohol auszieht. In diesem ist das Rubidiumcarbonat so gut wie unlöslich.

Der von KIRCHHOFF und BUNSEN zuerst verwendete Lepidolith von Rozena enthält nur minimale Spuren von Cäsium. Die Trennung des Rubidiums von diesem Metall kam daher dabei nicht in Betracht. Die angegebenen Methoden würden bei einer grösseren Menge von Cäsium nicht zum Ziele führen, da die Löslichkeit der Platinchloriddoppelverbindungen beider Metalle sehr wenig von einander verschieden ist. Später hat BUNSEN (11) ein Trennungsverfahren beider Metalle angegeben, welches z. B. bei der Verarbeitung von Prager Lepidolith anwendbar ist.

Cäsium und Rubidium werden zunächst zusammen als Platindoppelchloride abgeschieden. Die Masse wird reducirt, und die Chloride werden in Sulfate übergeführt. Man fällt aus der wässrigen Lösung der leteteren die Schwefelsäure mit Barytwasser aus und verdampft die Lösung der Hydroxyde in Gegenwart von Ammoniumcarbonat in einer Silberschale. Man löst den Rückstand in Wasser, filtrirt die Lösung von etwa vorhandenem Bariumcarbonat und verdampt wieder zur Trockne. Man zieht dann den trocknen und pulverisirten Rückstand sehr oft wiederholt mit heissem Alkohol aus. Hiebei löst sich das Cäsiumcarbonat auf nebst Spuren von Rubidiumcarbonat, dessen grössere Menge aber ungelöst zurückbleibt.

GRANDEAU empfiehlt, die Chloride in Nitrate umzuwandeln und diese durch Erhitzen mit Oxalsäure in Carbonate.

LECOQ DE BOISBAUDRAN (12) schliesst das Mineral mit Flusssäure und Fluorcalcium auf. Die alkalischen Erden werden dann mit Natriumcarbonat gefällt. Ebenso verfährt STOLBA (13), benutzt aber zur Fällung der Erden nicht Natrium-, sondern Kaliumcarbonat. Man braucht dann nicht die Alkalien in Chloride und weiter in Platindoppelchloride überzuführen.

SHARPLES (14) empfiehlt, der salzsauren Lösung der Rubidium- und Cäsium-Chloride Zinnchlorür zuzuse zen. Es fällt dann ein Zinn-Cäsiumdoppelchlorid aus, welches vollständig unlöslich in der salzsauren Flüssigkeit ist und keine Spur Rubidium enthält.

ALLEN (3) zieht es vor, die beiden Metalle in saure weinsaure Salze überzuführen. Das Rubidiumbitartrat löst sich in 8·5 Thln. siedendem Wasser und in 84·5 Thln. Wasser von 25°; die Löslichkeitsverhältnisse des Cäsiumbitartrats sind 1:1; bez. 1:0·8. Nach BUNSEN (15) ist es vortheilhafter, das Rubidium in das Bitartrat, das Cäsium in das neutrale Tartrat überzuführen, da die Löslichkeitsunterschiede dieser beiden Salze noch erheblicher als die beiden vorigen sind. Man erreicht dies, indem man die Menge beider Alkalien bestimmt und die demgemäss berechnete Menge Weinsäure anwendet.

Ein von PETERSEN (16) angegebenes Verfahren besteht darin, den vorher geschmolzenen und gepulverten Lepidolith mit concentrirter Schwefelsäure zu erhitzen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die Lösung heiss abfiltrirt. Beim Eindampfen bis auf 40° scheiden sich aus derselben Krystalle von Rubidium- und Cäsium-Alaun aus, während Kaliumalaun fast vollständig in Lösung bleibt.

In ähnlicher Weise gewinnt SETTERBERG (17) die beiden Metalle aus den Rückständen der Lithiondarstellung. Die verschiedenen Alaune sind nach ihm unlöslich in der gesättigten Lösung des am leichtesten löslichen Alauns. Dies gestattet sowohl die Trennung des Rubidium- und Cäsiumalauns einerseits von dem am leichtesten löslichen Kalialaun andererseits, als auch die Trennung jener Alaune unter sich.

PARMENTIER empfiehlt die Anwendung der Kieselmolybdänsäure oder des Ammoniumsilicomolybdats, durch welches Reagens nur Rubidium und Cäsium gefällt werden. Das Cäsiumsilicomolybdat ist völlig unlöslich in Wasser, das Rubidiumsalz sehr wenig, so dass es durch fortgesetzte Auswaschungen von jenen getrennt werden kann.

Die Darstellung des Metalls aus dem Chlorid auf elektrolytischem Wege bietet Schwierigkeiten dar, auch wenn man dieselbe, um die Oyxdation des aus der Schmelze aufsteigenden Metalls zu vermeiden, in einer Wasserstoffgasatmosphäre ausführt. In diesem Falle reducirt nämlich das entstehende Metall das Chlorid zu Chlorür. Die Chloridschmelze nimmt in der Nähe der negativen Elektroden eine tief smalteblaue Färbung an. Diese Schmelze zersetzt Wasser unter Wasserstoffentwicklung und Bildung einer stark alkalischen Lösung: $Rb_2Cl + H_2O = RbCl + RbOH + H$.

Wenn man statt des Rubidiumchlorids ein Gemisch gleicher Moleküle Rubidium- und

Calciumchlorids, welches bei niedrigerer Temperatur schmilzt, anwendet, so erhält man eine Masse mit kleinen Metallkügelchen, welche das Wasser zersetzen, aber nicht leicht zu isoliren sind.

Leichter ist es, durch Elektrolyse ein Rubidiumamalgam zu erzeugen. Man kann zu dem Zwecke eine neutrale, concentrirte Lösung des Chlorids anwenden, wobei Quecksilber die negative, ein Platindraht die positive Elektrode bildet. Das Quecksilber bildet dann unter Wärmeentwicklung ein nach dem Erkalten krystallinisches, silberweisses Amalgam, welches Wasser mit Leichtigkeit zersetzt und an der Luft sich mit einer allmählich zerfliessenden Oxydschicht bedeckt.

Als Bunsen über etwas ansehnliche Mengen Rubidiumsalz verfügen konnte (1863), führte er die Reduction des Carbonats zu Metall mit Hilfe von Kohle aus. Hierbei ist es erforderlich, dass das Rubidiumcarbonat mit etwas Calciumcarbonat gemischt sei, um die Masse weniger leicht schmelzbar zu machen. Die innig beigemischte Kohle muss gerade in genügender Menge vorhanden sein, um die Kohlensäure des Carbonats in Kohlenoxyd umzuwandeln. Man stellt zu dem Ende ein Gemisch her aus 89·55 § Rubidiumbitartrat, 8·46 neutralem Calciumtartrat und 1·99 Russ.

Das Rubidiumbitartrat wurde hergestellt, indem eine Lösung des Carbonats mit Weinsäure neutralisirt wurde und dann die ersten Antheile des auf weiteren Zusatz von Weinsäure ausfallenden Niederschlags von den späteren etwas Cäsiumbitartrat enthaltenden gesondert gesammelt wurden.

Zur Reduction benutzte Bunsen (19) einen an einem Ende geschlossenen, rechtwinklig gebogenen Flintenlauf; der horizontale, die Mischung aufnehmende Arm wurde in einem Ofen erhitzt; der vertikale, abwärts gerichtete Arm enthielt eine mit Wasserkühlung versehene Röhre und mündete in einen Petroleum enthaltenden Behälter. Hierbei entsteht eine schwarze, explosive, dem Kohlenoxydkalium gleichende Verbindung (vergl. Bd. 5, pag. 409 und 423).

Setterberg (17) hat dies Verfahren etwas abgeändert. Er stellte ein Gemisch her von 1500 Grm. Rubidiumbitartrat, 150 Grm. Calciumcarbonat und so viel Zucker, um die zur Reduction erforderliche Menge Kohle zu erhalten. Die Masse wird dann zunächst in einem geschlossenen Eisentiegel verkohlt. Der Rückstand wird in einer Quecksilberflasche stark geglüht. Letztere steht durch ein kurzes, weites Rohr mit einem doppelwandigen Kupfergefäss in Verbindung, welches Petroleum enthält und äusserlich durch einen Wasserstrom gekühlt wird. Die Reduction dauert eine Stunde. Die Entstehung der explosiven schwarzen Verbindung von Rubidium und Kohlenoxyd wird nicht vermieden.

Beketow (36) hat grössere Mengen Rubidium dargestellt, indem er Rubidiumhydroxyd mit Aluminium in einem eisernen Cylinder auf helle Rothgluth erhitzte:

$$4RbOH + 2Al = Rb_2O \cdot Al_2O_3 + Rb_2 + 2H_2.$$

Die metallischen Dämpfe wurden in einen Glasbehälter geleitet, wo das Rubidium sich glänzend wie Quecksilber ansammelte, da der gleichzeitig entwickelte Wasserstoff dasselbe vor Oxydation schützte. Wenn kein Ueberschuss von Aluminium angewendet wurde, das mit dem Rubidium eine Legirung zu bilden scheint, so konnten in $\frac{3}{4}$ Stunden etwa 30 Grm. Rubidium auf einmal gewonnen werden, d. h. 28 bis 33 § der in dem Hydroxyd enthaltenen Menge Rubidium oder etwa 66 § der theoretischen Ausbeute.

Eigenschaften. Das Rubidium ist ein silberweisses, sehr glänzendes Metall. Sein Vol.-Gew. ist 1·516. Es schmilzt bei 38·5°. Es verflüchtigt sich bei Rothgluth zu einem blauen Dampf. Es ist bei —10° noch weich wie Wachs. Nächst dem Cäsium ist es das elektropositivste aller Metalle. An der Luft überzieht es sich sogleich mit einer blaugrauen Oxydschicht; in grösseren Stücken entzündet es sich von selbst an der Luft. Wasser zersetzt es sofort, indem es mit violetter Flamme verbrennt.

Das Spectrum des Rubidiums hat die intensivsten Linien im Roth und Violett, ausserdem viele Linien im Orange, Gelb und Grün. Die beiden rothen Linien haben die Wellenlängen 7800 und 6297, die beiden violetten die Wellenlängen 4216 und 4206 Milliontel Millim. [Lecoq de Boisbaudran (20), Kirchhoff und Bunsen]. Die Empfindlichkeit der Flammenfärbung ist nicht so gross wie beim Cäsium oder gar beim Natrium. Immerhin lässt sich noch $\frac{1}{1000}$ Milligrm.

auf diese Weise erkennen; allein durch die Anwesenheit anderer Alkalimetalle wird die Empfindlichkeit beeinträchtigt.

Das Atomgewicht wurde von Bunsen durch Analysen des Chlorids zu 85·36 bestimmt; Piccard (21) fand auf dieselbe Weise 85·41, Godeffroy (22) etwas mehr, 85·525. Grandeau fand durch Analyse des Rubidiumsulfats 85·4.

In seinen Verbindungen ist das Rubidium einwerthig. Dieselben gleichen völlig den entsprechenden Kalium- und Cäsiumverbindungen und sind mit denselben isomorph.

Verbindungen des Rubidiums.

Rubidiumoxyd. Erwärmtes Rubidium entzündet sich an der Luft. Vermuthlich entsteht hierbei, analog dem Verhalten des Kaliums, das Oxyd und Superoxyd. Diese Körper sind nicht isolirt worden. Für Suboxyd hält man die graublaue Haut, mit welcher das Metall sich an der Luft überzieht. Nach Beketow (36) ist die Bildungswärme des Rubidiumoxyds $Rb_2 + O = + 94·9$ Cal., die Hydratationswärme desselben = 69·9, die Bildungswärme des Hydroxyds aus Metall, Sauerstoff und Wasser = 164·8 Cal., da bei der Einwirkung von Rubidium auf Wasser 96·4 Cal. entwickelt werden.

Rubidiumhydroxyd, RbOH, gewinnt man nach Bunsen durch genaues Ausfällen einer Lösung des Sulfats mit Barytwasser und Eindampfen des Filtrats in einer Silberschale. Man erhält eine grauweisse, spröde Masse, welche unterhalb der Rothgluth schmilzt. Die Flamme des Bunsen-Brenners wird in Folge von Verflüchtigung des Hydroxyds violett gefärbt. Der Körper löst sich sehr leicht unter starker Wärmeentwicklung in Wasser, sowie in Alkohol zu einer stark alkalischen Flüssigkeit. Das Hydroxyd ist sehr ätzend und zerfliesslich und absorbirt energisch Kohlensäure; beim Schmelzen im Platingefässe greift es dieses stark an.

Rubidiumchlorid, RbCl. Im Chlorgas entzündet sich das Metall gleich den übrigen Alkalimetallen. Man erhält das Chlorid durch Behandlung des Carbonats mit Salzsäure, bei Verarbeitung der Rubidium-Mineralien durch Reduction des Platindoppelchlorids mit Wasserstoff. Die wässrige Lösung giebt bei langsamem Verdampfen würfelförmige Krystalle, welche an der Luft unveränderlich sind, beim Erhitzen decrepitiren, dann schmelzen und in noch höherer Temperatur sich verflüchtigen. Das Rubidiumchlorid ist in Wasser löslicher als Kalium- und Natriumchlorid. Bei + 1° lösen 100 Thle. Wasser 76·38 Thle., bei 7° 82·89 Thle. Auch in Weingeist ist es löslich. Rubidiumchlorid diffundirt durch Pergamentpapier etwa 2½mal so rach als Cäsiumchlorid [Harnack und Dietrich (23)].

Rubidium-Platinchlorid $(RbCl)_2PtCl_4$. Aus den Lösungen der Rubidiumsalze wird dies Salz durch Platinchlorid gefällt. Es bildet kleine, honiggelbe Oktaëder, die in Weingeist ganz unlöslich sind. Die Löslichkeit in Wasser ist erheblich geringer als die der Kaliumverbindung, etwas grösser als die des Cäsiumdoppelchlorids. In 100 Thln. Wasser lösen sich bei

	Kalium-Platinchlorid	Rubidium-Platinchlorid	Cäsium-Platinchlorid		Kalium-Platinchlorid	Rubidium-Platinchlorid	Cäsium-Platinchlorid
0°	0·74 Thle.	0·134 Thle.	0·024 Thle.	60°	2·64 Thle.	0·253 Thle.	0·[illegible]13 Thle.
10°	0·90 „	0·154 „	0·050 „	70°	3·19 „	0·329 „	0·251 „
20°	1·12 „	0·141 „	0·079 „	80°	3·79 „	0·417 „	0·291 „
30°	1·41 „	0·145 „	0·110 „	90°	4·45 „	0·521 „	0·332 „
40°	1·76 „	0·166 „	0·142 „	100°	5·13 „	0·634 „	0·377 „
50°	2·17 „	0·203 „	0·177 „				

Rubidium-Platinchlorür, $(RbCl)_2 \cdot PtCl_2$, ist von NILSON (24) dargestellt worden. Es besteht aus dünnen, rothen Nadeln, die an der Luft unveränderlich sind, in kaltem Wasser schwer, leichter in warmem Wasser sich lösen.

Rubidium-Goldchlorid, $RbCl \cdot AuCl_3$. Gelber Niederschlag aus beiden Chloriden, welcher in Wasser leichter löslich ist, als die entsprechende Cäsiumverbindung.

Nach ROSENBLADT (27) löst sich das Rubidium-Goldchlorid in 95 grädigem Alkohol, während das Cäsium-Goldchlorid darin nur sehr wenig löslich ist, vielmehr von demselben unter Abscheidung von Gold zersetzt wird.

Von GODEFFROY (25) sind noch folgende Doppelchloride des Rubidiums dargestellt worden:

$MnCl_2 \cdot 2RbCl + 3H_2O$,
$CdCl_2 \cdot 2RbCl$, seideglänzende Nadeln,
$CdCl_2 \cdot RbCl + \frac{1}{2}H_2O$, seideglänzende Nadeln,
$CdCl_2 \cdot RbCl + \frac{1}{4}H_2O$, grosse Prismen,
$HgCl_2 \cdot 2RbCl$,
$HgCl_2 \cdot 2RbCl + 2H_2O$,
$2HgCl_2 \cdot RbCl$,
$4HgCl_2 \cdot RbCl$,
$SbCl_3 \cdot 6RbCl$, hexagonale Tafeln,
$BiCl_3 \cdot 6RbCl$,
$Fe_2Cl_6 \cdot 6RbCl$, gelbrothe, rhombische Krystalle,
$ZnCl_2 \cdot 2RbCl$,
$CuCl_2 \cdot 2RbCl$,
$NiCl_2 \cdot 2RbCl$.

Die Doppelverbindungen mit Kupfer- bezw. Manganchlorür sind schwer löslich.

Rubidium-Kupferchlorid, $CuCl_2 \cdot 2RbCl + 2H_2O$, hat auch WYROUBOFF (26) dargestellt; dasselbe ist isomorph mit den entsprechenden Kalium- und Ammoniumdoppelchloriden.

Rubidiumbromid, RbBr. Rubidium verbrennt im Bromdampf. Durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Rubidiumcarbonat dargestellt, bildet das Bromid regelmässige Oktaëder, welche im gleichen Gewicht kalten Wassers löslich sind [REISSIG (28)].

Rubidiumjodid, RbJ. Im Joddampf entzündet sich das Metall. Auf nassem Wege dargestellt, bildet es Würfel-Oktaëder, welche bei 17° in zwei Drittel ihres Gewichtes Wasser löslich sind.

Rubidiumfluorid, RbFl, hat nach CLARKE (30) das Vol.-Gew. 3·102 bei 17°.

Rubidiumchlorat, $RbClO_3$, kann durch Doppelzersetzung von Rubidiumsulfat und Bariumchlorat dargestellt werden. Es krystallisirt aus der Lösung in sehr kleinen, wasserfreien, luftbeständigen Säulen, welche in höherer Temperatur schmelzen und Sauerstoff ausgeben unter Zurücklassung von Chlorrubidium. 100 Thle. Wasser lösen bei 4·7° 2·8 Thle., bei 13° 3·9 Thle., bei 18° 4·9 Thle., bei 19° 51 Thle. (REISSIG).

Rubidiumperchlorat, $RbClO_4$, aus dem Carbonat und Ueberchlorsäure-Lösung dargestellt, bildet ein sandiges Pulver, das aus kleinen, glänzenden, rhombischen Krystallen besteht. Schon bei mässigem Erhitzen schmilzt es und entwickelt Sauerstoff. 100 Thle. Wasser lösen bei 21·9° 1·085 Thle. Salz [LOUGININE (29)].

Rubidiumnitrat, $RbNO_3$, aus Rubidiumcarbonat und Salpetersäure bereitet. Aus der heissen Lösung krystallisirt das Salz in langen Nadeln, bei langsamer Krystallisation in glasglänzenden, sechsseitigen Prismen. Das Salz ist in Wasser leichter löslich als Kalisalpeter. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 30·1 Thle., bei 10° 43·5 Thle. des Salzes. Es schmilzt unterhalb der Glühhitze und giebt in höherer Temperatur Sauerstoff aus. Ein saures Nitrat, $2RbNO_3 \cdot 5HNO_3$, entsteht nach DITTE (31) durch Auflösen des Nitrats in concentrirter Salpetersäure. Das Salz wird durch Wasser zersetzt.

Rubidium-Kobaltinitrit, $Co_2(NO_2)_6 \cdot 6RbNO_2 + 2H_2O$, ist von ROSENBLADT (27) dargestellt worden. Man löst je 1 Thl. Kobaltnitrat und Natriumacetat in 15 Thln. Wasser, setzt der Lösung 20% Essigsäure zu und dann tropfenweise eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit, bis Orangefärbung eintritt. Nach Ausscheidung des Natriumdoppelsalzes setzt man der Lösung ein Rubidiumsalz zu. Nach längerem Stehen scheidet sich ein citrongelber Niederschlag aus. Dieser, sowie das Cäsium-Kobaltnitrit sind weniger löslich als die entsprechenden Platinchloriddoppelverbindungen. Das Rubidiumsalz bedarf 19800, das Cäsiumsalz 20100 Thle. Wasser von 17° zur Lösung.

Rubidium-Platonitrit, $Rb_2Pt(NO_2)_4$, s. Bd. 8, pag. 284.

Rubidiumcarbonat, Rb_2CO_3. Die Darstellungsarten dieses Salzes nach BUNSEN, sowie nach GRANDEAU sind oben angegeben. Das Salz ist an feuchter Luft zerfliesslich und löst sich sehr leicht in Wasser zu einer stark alkalischen Flüssigkeit. In Alkohol, selbst in siedendem, ist es nur sehr wenig löslich (0·74 : 100). Das weisse, pulverförmige Salz ist wasserfrei, es schmilzt bei Rothgluth, ohne Kohlensäure zu verlieren. Nach DITTMAR (37) ist Rubidiumcarbonat in hoher Temperatur sehr flüchtig; auch konnte bei starkem Glühen desselben im Wasserstoffstrom die Bildung von Rubidiumhydroxyd beobachtet werden.

Rubidiumbicarbonat, $RbHCO_3$, entsteht durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des vorigen Salzes. Beim Abdampfen erhält man durchsichtige Krystalle, die an der Luft unveränderlich sind und sich sehr leicht in Wasser lösen (BUNSEN).

Rubidiumborat, $Rb_2B_4O_7 + 6H_2O$. Dies Salz ist von REISSIG aus dem Carbonat und Borsäure dargestellt worden. Es bildet kleine, rhombische Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind.

Rubidiumsulfat, Rb_2SO_4, krystallisirt aus der Lösung in durchsichtigen, hexagonalen Krystallen, welche an der Luft unveränderlich sind und beim Erhitzen decrepitiren. Es ist in Wasser bei weitem löslicher als das Kaliumsalz, 42·4 Thle. lösen sich in 100 Thln. Wasser von 70°, vom Kaliumsulfat nur 9·58 Thle.

Wenn Rubidiumcarbonat mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt, die Lösung verdampft und der Rückstand bis zu beginnender Rothgluth erhitzt wird, so hat man Rubidiumpyrosulfat, $Rb_2S_2O_7$. In noch höherer Temperatur verliert das Salz Schwefelsäure. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt saures Rubidiumsulfat, $RbHSO_4$, in rhombischen Prismen.

Rubidium-Lithiumsulfat, $RbLiSO_4$, bildet nach WYROUBOFF (26) hexagonale oder rhombische Krystalle, die sich aus der gemischten Lösung beider Salze abscheiden.

Rubidium-Calciumsulfat, $Rb_2SO_4 \cdot 2CaSO_4 + 3H_2O$, bildet sich nach DITTE, wenn man gepulverten Gyps mit einer concentrirten kalten Lösung von

Rubidiumsulfat mischt. Dabei entstehen durchsichtige, sternförmig gruppirte Nadeln, welche bei Glühhitze schmelzen und von Wasser in die Bestandtheile zersetzt werden.

Rubidium-Bleisulfat, $Rb_2SO_4 \cdot 2PbSO_4$, ist dem vorigen und dem entsprechenden Kaliumsalz ähnlich.

Aluminium-Rubidiumsulfat, Rubidiumalaun,

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot Rb_2SO_4 + 24H_2O,$$

entsteht wie der Kalialaun und gleicht diesem völlig. Es bildet glänzende, regelmässige Oktaëder, die in Wasser sechs Mal weniger löslich als Kalialaun sind. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 2·27 Thle.

Die Doppelsulfate des Rubidiums mit Nickel-, Kobalt-, Magnesium- und Zinksulfat gleichen völlig den entsprechenden Kaliumverbindungen. Sie sind weniger löslich als Rubidiumsulfat.

Rubidiumhyposulfat, $Rb_2S_2O_6$, bildet nach PICCARD (21) glasglänzende, hexagonale Krystalle, die wie das Kaliumsalz erhalten werden.

Rubidiumoctosulfat, $Rb_2S_8O_{25}$, entsteht wie das Kaliumoctosulfat, wenn man das neutrale Sulfat in zugeschmolzener Röhre mit überschüssigem Schwefelsäureanhydrid im Wasserbade erhitzt [R. WEBER (32)]. Es bilden sich zwei Schichten; die obere ist Schwfelsäureanhydrid, die untere scheidet beim Erkalten rechtwinklige Prismen des Octosulfats aus, die beim Erhitzen in Pyrosulfat, $Rb_2S_2O_7$, übergehen.

Rubidiumchromat, Rb_2CrO_4, durch Neutralisation des Rubidiumcarbonats mit Chromsäure oder durch Schmelzen von Chromoxyd mit Rubidiumnitrat an der Luft dargestellt, bildet gelbe, rhombische Krystalle von alkalischer Reaction [PICCARD (21)].

Rubidiumdichromat, $Rb_2Cr_2O_7$, bildet sehr kleine, orange Krystalle [GRANDEAU (2)].

Rubidiummolybdat, $Rb_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$, entsteht durch Zusammenschmelzen von Rubidiumcarbonat mit überschüssiger Molybdänsäure, Auflösen der Schmelze in heissem Wasser und Krystallisation in Form sechsseitiger Prismen [DELAFONTAINE (33), JÖRGENSEN (34)].

Kieselfluorrubidium, Rb_2SiFl_6, wird aus Rubidiumsalzlösungen durch Kieselfluorwasserstoffsäure als opalisirendes, durchscheinendes Pulver gefällt (BUNSEN). STOLBA (35) erhielt es durch Fällen von Rubidiumalaunlösung in der Wärme mit Kieselfluorkupfer in regulären Krystallen vom Vol.-Gew. 3·338 bei 20°. Das Salz löst sich in 614 bis 625 Thln. Wasser von 20°.

Silicowolframsaures Rubidium, $Rb_8SiW_{12}O_{42}$, fällt auf Zusatz von Rubidiumchlorid zu einer Lösung von Silicowolframsäure als weisses, krystallinisches Pulver. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 0·69 Thle., bei 100° 5·06 Thle. des Salzes; in Alkohol ist es ganz unlöslich (GODEFFROY).

Analytisches Verhalten.

Im Gange der Analyse findet das Rubidium sich immer bei den übrigen Alkalimetallen. Von Natrium und Lithium kann es durch Fällung mit Platinchlorid getrennt werden. Die Scheidung von Kalium und Cäsium ist bei den Darstellungsmethoden des Rubidiums angegeben. Jedoch ist zu bemerken, dass alle diese Verfahren nicht sehr genau sind. Wenn die Chloride von Rubidium und Kalium oder von Rubidium und Cäsium gemeinsam vorliegen, so ist die Bestimmung am besten durch indirecte Analyse auszuführen.

R. BIEDERMANN.

Ruthenium.*) Geschichtliches und Vorkommen. Die Chemie des Rutheniums ist hauptsächlich von CLAUS (1) (1845) erforscht worden. Zwar glaubte schon früher OSANN (2) (1828) in Rückständen von sibirischen Platinerzen drei neue Metalle gefunden zu haben, die er Polin, Pluranium und Ruthenium (von *Ruthenia*, Russland) nannte; allein die Ergebnisse seiner Untersuchung waren nicht sehr entscheidend. Erst CLAUS isolirte aus dem von OSANN Rutheniumoxyd genannten Körper, welcher der Hauptsache nach aus Kieselsäure, Titansäure, Eisenoxyd und Zirkonerde bestand, ein neues Metall. OSANN behauptete, dass das Ruthenium von CLAUS identisch sei mit dem von ihm Polin genannten Metall. Die Angaben über letzteres sind aber unzulänglich.

Das Ruthenium kommt im Osmiumiridium vor, sowie in dem in Königswasser unlöslichen Platinrückstande, legirt mit Osmium, Iridium und anderen Platinmetallen. WÖHLER (13) hat es als Schwefelruthenium in einem seltenen Mineral, dem in Borneo und in Oregon, Nord-Amerika, vorkommenden Laurit, aufgefunden.

Darstellung. Das durch Glühen von Osmiumiridium im Gemisch mit Kochsalz im Chlorstrom (vergl. Bd. V., pag. 368) erhaltene Produkt wird mit kaltem Wasser extrahirt. Auf Zusatz von wenig Ammoniak zu der concentrirten, tief braunrothen Lösung und Erwärmen scheidet sich ein schwarzbrauner Niederschlag von Rutheniumhydroxyd und Osmiumhydroxyd aus. Derselbe wird ausgewaschen und mit Salpetersäure in einer Retorte erwärmt, bis alles Osmium als Ueberosmiumsäure abdestillirt ist. Der Rückstand wird mit reinem Kalihydrat im Silbertiegel zusammengeschmolzen und die erkaltete Schmelze in kaltem Wasser gelöst. Nach längerem Stehen in geschlossenen Flaschen zieht man die geklärte, schön orangegelbe Lösung von rutheniumsaurem Kalium ab und neutralisirt dieselbe mit Salpetersäure. Es scheidet sich sammetschwarzes Rutheniumhydroxyd ab, welches durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt wird (CLAUS).

Die durch Erhitzen von Osmiumiridium mit Aetzkalk und Salpeter im Silbertiegel erhaltenen Schmelzkuchen (vergl. Bd. V, pag. 369) werden mit Wasser behandelt. Die orangefarbene Lösung enthält Kalihydrat und die Kaliumsalze der salpetrigen und Salpetersäure, der Osmium-, Ueberosmium- und Rutheniumsäure. Dieselbe wird mit Salpetersäure vorsichtig neutralisirt, wobei sich besonders zuletzt viel Stickstoffoxyde entwickeln, sowie der Geruch nach Ueberosmiumsäure auftritt, während sich ein sammetschwarzer Niederschlag von Osmiumhydroxyd mit etwa 15—20 % Rutheniumhydroxyd abscheidet. Der ausgewaschene Niederschlag wird in einer mit sehr gut gekühlter Vorlage versehenen Retorte mit Salpeter-Salzsäure gekocht, bis alles Osmium als Ueberosmiumsäure überdestillirt ist. Zur Erkennung dieses Zeitpunktes bringt man eine Probe abwechselnd in den oxydirenden und reducirenden Theil der Bunsenflamme; bei Osmiumgehalt erfolgt in der Oxydationsflamme momentan ein starkes Leuchten. Der Destillationsrückstand enthält hauptsächlich Ruthenichlorid nebst wenig Rutheniumsesquichlorid. Die heisse concentrirte wässrige Lösung desselben scheidet nach Zusatz von Salmiak bei Abkühlung braunes

*) 1) CLAUS, Ann. 56, pag. 257; 59, pag. 234; POGG. Ann. 64, pag. 192. 2) OSANN POGG. Ann. 13, pag. 283; 14, pag. 329; 64, pag. 197. 3) CAREY LEA, Sillim. Amer. Journ. (2) 38, pag. 83. 4) DEVILLE u. DEBRAY, Ann. chim. phys. (3) 56, pag. 406. 5) GIBBS, Sillim. Amer. Journ. (2) 34, pag. 343; 37, pag. 61. 6) DEVILLE u. DEBRAY, Compt. rend. 83, pag. 926. 7) FIZEAU, Compt. rend. 68, pag. 1125; POGG. Ann. 138, pag. 26. 8) A. JOLY, Compt. rend. 107, pag. 994. 9) A. JOLY, Compt. rend. 108, pag. 946. 10) FREMY, Ann. chim. phys. (3) 44, pag. 393. 11) DEVILLE u. DEBRAY, Ber. 1875, pag. 339; Ann. chim. phys. (5) 4, pag. 537. 12) DEBRAY u. JOLY, Compt rend. 106, pag. 100; 328, 1494. 13) WÖHLER, Ann. 139, pag. 116; 191, pag. 374. 14) JOLY, Compt. rend. 108, pag. 854. 15) CLAUS, Journ. prakt. Chem. 42, pag. 364. 16) GIBBS, Sillim. Amer. Journ. (2) 29, pag. 427; 34, pag. 344. 17) JOLY, Compt. rend. 108, pag. 1300. 18) CAREY LEA, Sillim. Amer. Journ. (2) 68, pag. 88.

Rutheni-Ammoniumchlorid, $Ru_2Cl_6 \cdot 4NH_4Cl$. aus, während das Tetrachlorid mit kirschrother Farbe gelöst bleibt. Dasselbe wird aus der heissen concentrirten Lösung auf Zusatz von viel Salmiakpulver als tief rothes Ruthenium-Ammoniumchlorid, $RuCl_4 \cdot 2NH_4Cl$, abgeschieden. Aus der Mutterlauge gewinnt man noch mehr dieses rothen Salzes, aus welchem man durch Waschen mit Weingeist den Salmiak entfernt. Die Lösung, welche von dem durch Salpetersäure in der Schmelzelösung hervorgebrachten sammetschwarzen Niederschlag abfiltrirt wurde, ist fast farblos, enthält aber noch Ueberosmiumsäure, Ueberrutheniumsäure und Rutheniumoxyd. Man destillirt unter Zusatz von viel Salzsäure, bis alle Ueberosmiumsäure fortgegangen ist. Die zurückbleibende rosenrothe Lösung wird soweit concentrirt, dass der meiste Salpeter auskrystallisirt. Dann verdampft man zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und fällt durch Schwefelammonium und darauf folgendes Ansäuern das Ruthenium als Sulfid, welches dann durch Rösten in Oxyd, oder durch Behandlung mit Salpeter in Sulfat übergeführt wird [Claus, Carey Lea (3)].

Beim Rösten von Osmiumiridium an der Luft oder im Sauerstoffstrome lässt sich das Ruthenium als Oxyd verflüchtigen (vergl. Iridium, Bd. V, pag. 369), welches durch Wasserstoff leicht zu Metall reducirt wird (Fremy, Deville und Debray).

Nach Deville und Debray (4) wird Osmiumiridium mit Zink zusammengeschmolzen. Die fein gepulverte Masse wird mit 3 Thln. Bariumsuperoxyd und 1 Thl. Bariumnitrat vermischt und bis etwas unter Silberschmelzhitze erhitzt. Die erhaltene schwarze Masse wird fein gepulvert und nach und nach in verdünnte Salzsäure eingetragen, welche sich in einer verschliessbaren, gut gekühlten Flasche befindet. Hierbei entwickeln sich Ueberosmiumsäuredämpfe. Nach der Einwirkung setzt man 1 Thl. Salpetersäure, dann 2 Thle. Schwefelsäure zu und schüttelt tüchtig die verschlossene Flasche. Bei der Destillation der vom Bariumsulfat abfiltrirten Flüssigkeit geht in den ersten $\frac{3}{4}$ Thln. Ueberosmiumsäure über. Der Rückstand wird mit salmiakhaltigem Wasser ausgewaschen. Das nun zurückbleibende rutheniumhaltige Iridium-Ammoniumchlorid wird durch Glühen zersetzt und das dabei erfolgende Metallgemisch mit Salpeter und Kalihydrat im Silbertiegel geschmolzen. Die wässrige Lösung der Schmelze wird mit Kohlensäure oder Salpetersäure behandelt, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Hierbei scheidet sich kieselsäurehaltiges Rutheniumhydroxyd aus. Dasselbe wird zunächst im Kohlentiegel durch starkes Glühen reducirt, dann im Kalktiegel (welcher die Kieselsäure aufnimmt) mittelst der Knallgasflamme geschmolzen.

Wenn man nach dem Verfahren von Gibbs (5) die Kaliumdoppelchloride von Iridium, Ruthenium, Rhodium und Platin durch Kochen mit Natriumnitrit in Lösung gebracht und die Lösung mit Schwefelnatrium und Ansäuern mit Salzsäure gefällt hat, so hat man die Sulfide von Ruthenium, Rhodium und Platin. Diese werden durch Reduction in die Metalle umgewandelt, die dann, mit Chlorkalium gemischt, durch Glühen im Chlorstrom in ein Gemenge von Doppelchloriden verwandelt werden. Man löst dasselbe in Wasser, setzt der Lösung Kaliumnitrit und bis zur Neutralisation Kaliumcarbonat zu und verdampft zur Trockne. Aus dem gepulverten Rückstand wird durch Kochen mit absolutem Alkohol Rutheno-Kaliumnitrit ausgezogen, während die Doppelnitrite von Kalium mit Platin, bezw. Rhodium ungelöst zurückbleiben. Die alkoholische Lösung versetzt man mit Wasser, destillirt den Alkohol ab und erhält dann nach Zusatz von Salzsäure eine tief rosenrothe Lösung von Kalium-Rutheniumchlorid, die man wiederholt mit überschüssiger Salmiaklösung zur Trockne verdampft. Hierbei bildet sich Ammonium-Rutheniumchlorid. Durch Behandeln des Rückstandes mit wenig Wasser entfernt man den grössten Theil der Chloralkalien. Durch Kochen mit wässrigem Ammoniak wird das Dopperchlorid in Ruthenodiamminchlorid umgewandelt. Die orangegelbe Lösung dieses Salzes wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Aus der Lösung des Rückstandes in heissem Wasser wird durch Quecksilberchlorid das Ruthenium als gelbes Ruthenodiamin-Quecksilberchlorid gefällt, aus welchem, nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, durch Glühen poröses, silberweisses Ruthenium erhalten wird [Gibbs (5)].

Nach einem andern, von Gibbs angegebenen Verfahren werden die Doppelchloride der oben genannten Platinmetalle in heissem Wasser mit soviel Natriumnitrit versetzt, um das $IrCl_4$ zu Ir_2Cl_6 zu reduciren, wobei man mit Soda genau neutralisirt. Das meiste Kaliumplatinchlorid

bleibt ungelöst. Aus dem Filtrat werden durch Luteokobaltchloridlösung die Luteokobaltdoppelchloride von Iridium und Rhodium gefällt. Die Flüssigkeit enthält die Salze $RuCl_4 \cdot 2KCl$, und $Ru_2Cl_6 \cdot 4KCl$ nebst etwas $Co_2(NH_3)_{12}Cl_6 \cdot 3RuCl_4$ und $Co_2(NH_3)_{12}Cl_6 \cdot 3PtCl_4$. Dieselbe wird zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstand wird durch Alkohol das Kobaltchlorid entfernt. Die Chlorkaliumdoppelsalze des Platins und Rutheniums werden mit Kaliumnitritlösung erhitzt und zur Trockne verdampft. Durch Kochen des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure wird alles Ruthenium in $RuCl_4 \cdot 2KCl$ übergeführt. Die Lösung wird mit Kaliumcarbonat neutralisirt und wieder mit Kaliumnitrit zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstand wird das salpetrigsaure Rutheniumsesquioxyd-Kali durch absoluten Alkohol extrahirt und die Lösung desselben wie vorhin behandelt.

Um das Ruthenium ganz rein und krystallisirt zu erhalten, wird nach einem von DEVILLE und DEBRAY (6) angegebenen Verfahren das Metall zunächst durch Erhitzen im Sauerstoffstrome von jeder Spur Osmium (das sich als Ueberosmiumsäure verflüchtigt) befreit, dann mit Kalihydrat und Salpeter zusammengeschmolzen, worauf die orangegelbe, wässrige Lösung der Schmelze mit Chlorgas gesättigt und im Chlorstrom auf dem Wasserbad destillirt wird. Das sich hierbei verflüchtigende Rutheniumtetraoxyd wird in Kalilauge aufgefangen; durch Zusatz von Alkohol zu der Lösung des überruthensauren Kaliums wird Rutheniumsesquioxyd gefällt, das man durch Erhitzen in Leuchtgas zu Metall reducirt. Um dieses in krystallisirter Form zu erhalten, schmilzt man dasselbe im Kohlentiegel mit der 5- bis 6fachen Menge reinem Zinn zusammen und behandelt die Masse mit kochender Salzsäure, wobei die krystallinische Legirung RuSn ungelöst zurückbleibt. Wenn diese nun in einem Kohleschiffchen im Chlorwasserstoffstrom erhitzt wird, so bleibt reines Ruthenium in krystallisirter Form zurück.

Eigenschaften. Das aus dem Oxyd durch Wasserstoff reducirte Metall bildet poröse, glänzende Stücke, das aus Ammonium-Rutheno-, bezw. Ruthenichlorid durch Erhitzen erhaltene Metall eine weisse, schwammige Masse. Es ist nach dem Osmium das strengflüssigste der Platinmetalle. DEVILLE und DEBRAY schmolzen es im Knallgasgebläse und fanden das Volum-Gewicht des geschmolzenen Metalls zu 11·0—11·4, dasjenige des von ihnen krystallisirt erhaltenen Metalls zu 12·261 bei 0°. Das poröse Metall zeigt nur das Vol.-Gew. von 8·6. Das geschmolzene Metall wird im Oxydationsfeuer an der Oberfläche bräunlich schwarz. Beim Schmelzen verflüchtigt sich ein sehr geringer Theil und bildet einen braunen Oxyd-Beschlag unter Verbreitung eines Geruches, der dem der Ueberosmiumsäure ähnlich ist. Beim Erkalten spratzt das Metall wie Platin und Rhodium. Den Ausdehnungscoëfficient des halbgeschmolzenen porösen Rutheniums fand FIZEAU bei 40° zu 0·00000963, den bei einer Temperaturerhöhung von 1° erfolgenden mittleren Zuwachs des Ausdehnungscoëfficienten zu 2·81 Hundertmillionteln. Die specifische Wärme wurde von BUNSEN zu 0·0611 gefunden, entsprechend der Atomwärme 6·39° (Ru = 104); DULONG und PETIT geben 0·0880 an, entsprechend der Atomwärme 6·02.

Spectralanalytische Messungen über Ruthenium liegen nicht vor.

Das reine Metall wird von Säuren, selbst von Königswasser, kaum angegriffen. Durch Schmelzendes Kalihydrat, besonders, wenn noch Salpeter oder Kaliumchlorat zugegen ist, wird es leicht oxydirt; aus der orangefarbenen Lösung der Schmelze wird durch Säuren, sowie durch Alkohol Sesquioxyd gefällt. Mit Chlor verbindet sich das Metall bei Rothgluth.

Das Atomgewicht des Rutheniums wurde von CLAUS aus der Analyse von Kalium-Ruthenichlorid zu etwa 104 berechnet. L. MEYER und SEUBERT geben als das wahrscheinliche Atomgewicht 103·5 an. A. JOLY hat durch Analyse des Kalium- und Ammonium-Nitrosoruthenichlorids (8) (s. unten pag. 215) das Atomgewicht des Rutheniums zu 101·5 gefunden; durch Reduction des indigblauen Dioxyds, RuO_2 zu 101·41 (9).

In seinen Verbindungen ist das Ruthenium 2-, 4-, 6- und 8-werthig; in den Ruthenoverbindungen tritt das 6-werthige Doppelatom Ru_2 auf.

Legirung. Ruthenium-Iridium. Eine Legirung von 8 Thln. Ruthenium und 1 Thl. Iridium haben DEVILLE und DEBRAY (4) dargestellt. Dieselbe hat das Vol.-Gew. 14.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Die zwischen Osmium und Ruthenium vorhandene Analogie äussert sich auch in den Sauerstoffverbindungen. Beide Metalle zeigen die verschiedenartigsten Oxydationsformen. Bei beiden kommt die höchste Oxydationsstufe RO_4 vor, und sowohl OsO_4 als auch RuO_4 sind flüchtige Stoffe von schwach sauren Eigenschaften (vergl. Bd. V., pag. 366).

Rutheniumoxydul, RuO, entsteht, wenn Rutheniumchlorür, $RuCl_2$, mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Natriumcarbonat gemischt, in einem Strom Kohlensäuregas stark geglüht wird. Beim Ausziehen der Masse mit Wasser bleibt das Oxydul als dunkelgraues Pulver zurück, welches von Säuren nicht angegriffen wird. Uebrigens löst das Auslaugewasser etwas Substanz mit blaugrüner Farbe auf. Das Oxydul wird durch Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Metall reducirt.

Rutheniumsesquioxyd, Ru_2O_3. Wenn fein zertheiltes Ruthenium an der Luft auf schwache Rothgluth erhitzt wird, so nimmt es zunächst sehr rasch 18 % Sauerstoff auf; dann geht die Sauerstoffaufnahme langsamer von statten und nach längerer Zeit hat das Metall 24 % Sauerstoff aufgenommen und ist dann in Sesquioxyd verwandelt (CLAUS). Bei sehr anhaltendem Glühen nimmt das Oxyd noch weiter an Gewicht zu und geht in Dioxyd über (DEBRAY). Aus Rutheniumhydroxyd entsteht das Sesquioxyd, wenn jenes im Kohlensäurestrom erhitzt wird. Es tritt dann plötzlich Erglühen ein, indem Wasser fortgeht. Das Sesquioxyd ist ein schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver, das selbst bei Weissgluth keinen Sauerstoff verliert, von Wasserstoff aber schon bei schwacher Rothgluth reducirt wird.

Rutheniumhydroxyd, $Ru_2(OH)_6$, ist der schwarzbraune Niederschlag, welcher aus der Lösung des Sesquichlorids durch Alkalihydrat oder -carbonat gefällt wird. Selbst nach andauerndem Auswaschen hält es noch etwas Alkali zurück. Es löst sich leicht in Säuren mit orangegelber Farbe; in Alkali ist es unlöslich.

Rutheniumpentoxyd, Ru_2O_5, ist nach DEBRAY (13) und JOLY ein schwarzer Niederschlag, der sich bei Zersetzung der Lösung des rutheniumsauren Kaliums ausscheidet.

Rutheniumdioxyd, RuO_2, bildet sich, wenn das durch Schwefelwasserstoff gefällte Sulfid RuS_2 anhaltend an der Luft geglüht wird, oder wenn das Ruthenisulfat erhitzt wird. Durch Glühen des Sesquioxyds an der Luft (s. oben) entsteht es nur sehr allmählich. Es bildet sich ferner, wenn das Metall in einer oxydirenden Atmosphäre sehr stark erhitzt wird, wobei dasselbe unter Flammen- und Funkenbildung verbrennt. Man kann es daher aus dem rutheniumreichen Osmiridium darstellen, indem man dieses in einem von allen organiscben Substanzen befreiten Luftstrom oder in reinem Sauerstoffgas in einer Porcellanröhre auf den Schmelzpunkt des Kupfers erhitzt. Hierbei wird es von den Ueberosmiumsäuredämpfen (OsO_4) mitgerissen und setzt sich in dem kälteren Theil

der Röhre ab, während das sehr flüchtige Osmiumtetroxyd weiter fortgeführt wird. Man erhält es so in kleinen, tetragonalen Pyramiden, isomorph mit Rutil und Zinnstein. Dieselben sind sehr hart, metallisch glänzend, violett, mit blauem und grauem Schimmer und haben das Vol.-Gew. 7·2 (RAMMELSBERG, FREMY (10), DEVILLE und DEBRAY (14)]. Nach DEBRAY und JOLY (12) bildet sich beim Erhitzen von Ruthenium im Sauerstoffstrom auf Silberschmelzhitze ein Sublimat von indigoblauen Krystallen, nachdem zuerst Ueberruthensäure sich an die kälteren Stellen des Porcellanrohres abgesetzt hat. Bei 1000° soll das Dioxyd wieder in Ruthenium, Sauerstoff, ein höheres amorphes Oxyd und Ueberruthensäure zerfallen. Das durch Glühen des Sulfids oder Sulfats erhaltene Dioxyd ist schwarzgrau, metallisch in Grün und Blau schillernd. Das Dioxyd ist unlöslich in Säuren.

Rutheniumdioxydhydrat, $RuO_2 + 5H_2O$ oder Rutheniumtetrahydroxydhydrat, $Ru(OH)_4 + 3H_2O$. Aus einer Lösung von Rutheniumdisulfat wird durch Alkalihydrat ein dunkelbrauner, amorpher Niederschlag gefällt, der durch Auswaschen nicht völlig von Alkali befreit werden kann, beim Trocknen stark schwindet und dann eine rostbraune Masse bildet. Auch aus einer Lösung von Kalium-Rutheniumchlorid wird es nach Zusatz von Alkalicarbonat beim Eindampfen erhalten. In beiden Fällen bleibt Ruthenium in Lösung. Auf 300° erhitzt, giebt das Hydrat Wasser ab; bei stärkerem Erhitzen verpufft es unter Erglühen und Bildung eines schwachen Rauches. Das Hydroxyd löst sich leicht in Säuren mit hellgelber Farbe; die Lösung hat einen herbbittern Geschmack. Auch in Alkalien ist dasselbe mit gelber Farbe löslich.

Rutheniumtrioxyd, Rutheniumsäure, ruthenige Säure, RuO_3. Die Säure ist ebensowenig wie ihr Anhydrid in freiem Zustande bekannt. Die Salze sind wenig untersucht. Das Kaliumsalz ist in der Lösung der durch Schmelzen des Metalls mit Kalihydrat und Salpeter oder Kaliumchlorat erhaltenen Masse enthalten. Es konnte aus dieser Lösung nicht in krystallisirtem Zustande dargestellt werden. Die schön rothgelbe, wässrige Lösung schmeckt zusammenziehend wie Gerbsäure und färbt organische Körper schwarz in Folge Ausscheidung von Oxyd. Alkohol, und ebenso Säuren, scheiden aus der Lösung Pentoxyd und Sesquioxyd ab.

Perrutheniumsäure, $HRuO_4$, Rutheniumheptaoxyd, Ru_2O_7. Weder die Säure noch das Anhydrid ist in freiem Zustande bekannt. Das Kaliumsalz $KRuO_4$, entsteht nach DEVILLE und DEBRAY (6) durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von rutheniumsaurem Kalium, welche sich dabei tief grün färbt. Das Salz bildet kleine, schwarze, glänzende, rhombische Oktaëder, isomorph mit Kaliumpermanganat. Beim Stehen der Lösung zersetzt es sich in ruthensaures und überruthensaures Kalium.

Rutheniumtetraoxyd, Ueberrutheniumsäure, RuO_4. Dies flüchtige Oxyd entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Kaliumruthenochlorid oder auf die alkalische Lösung von Kaliumruthenat [DEVILLE und DEBRAY (11)], welche man erhält, wenn man 3 Thle. Ruthenium mit 24 Thln. Aetzkali und 3 Thln. Salpeter im Silbertiegel zum schwachen Glühen erhitzt, die flüssige Masse auszieht und in 48 Thln. Wasser löst. Die Lösung wird in einer Retorte einem raschen Strom Chlorgas ausgesetzt. Dabei erwärmt die Flüssigkeit sich stark und in dem sehr gut gekühlten Ableitungsrohr verdichten sich die gelben Dämpfe zum Theil zu einer goldgelben Krystallmasse; der Rest wird in einer

mit Kalilauge gefällten Vorlage aufgefangen. Durch Umschmelzen unter Wasser wird das Tetroxyd gereinigt, welches dann rasch zwischen Fliesspapier getrocknet wird.

Das Rutheniumtetraoxyd bildet sehr glänzende, rhombische Prismen, die einen schwach zusammenziehenden, aber nicht sauren Geschmack zeigen. Es schmilzt bei 40°, nach DEBRAY und JOLY (12) bei 25·5° zu einer orangegelben Flüssigkeit, welche etwas über 100° siedet und einen goldgelben, etwa wie salpetrige Säure oder Ozon riechenden Dampf giebt. Das Tetroxyd zeigt bei 25·5° eine Dampfspannung von 20, bei 100° von 183 Millim. Die Dampfdichte ist bei 100° und 106 Millim. Druck zu 5·7 gefunden worden, entsprechend der Formel RuO_4 (berechnet 5·81). Als DEVILLE und DEBRAY eine grössere Menge zu destilliren versuchten, trat bei 108° Gasentwicklung und gleich darauf eine heftige Explosion ein, wobei dicke, schwarze Dämpfe von Dioxyd auftreten. Das Volum-Gewicht des Tetroxyds ist grösser als das der Schwefelsäuren. In feuchtem Zustande wird dasselbe sehr rasch, besonders am Licht und durch Einwirkung organischer Stoffe, zu schwarzem Sesquioxyd reducirt; trocken und bei völliger Abwesenheit organischer Substanz lässt es sich unzersetzt aufbewahren. In Wasser löst es sich langsam und schwierig. Die Lösung zersetzt sich bald, besonders am Licht, indem sich schwarzes Sesquioxyd bildet. Beim Kochen der Lösung scheiden sich schwarze Schuppen aus, die nach DEBRAY und JOLY die Zusammensetzung $Ru_4O_9 + 2H_2O$ haben und beim Erhitzen in blauschwarzes Dioxyd übergehen.

Alkoholisches Kali scheidet aus der Lösung schwarzes Sesquioxyd, sogar fein vertheiltes schwarzes Ruthenium aus. Ammoniak färbt die Säurelösung dunkler, dann violett, dann gelbbraun, indem ein Niederschlag ausfällt. Die Lösung, welche noch das meiste Ruthenium enthält, bildet beim Sättigen mit Salzsäure und Abdampfen ein gelbes Salz, das, mit Silberoxyd und Wasser behandelt, eine gelbe, alkalische Flüssigkeit liefert. Beim Erwärmen der Ueberruthensäurelösung mit Salzsäure wird Chlor entwickelt, und es entsteht Rutheniumchloridlösung. Schweflige Säure färbt die Lösung purpurroth, in der Wärme violettblau, indem sich wahrscheinlich Ruthenososulfit bildet. Gerbsäure fällt braun (Ueberosmiumsäure wird dadurch blau gefärbt). Schwefelwasserstoff bewirkt die Fällung von sammtschwarzem Rutheniumoxysulfid, wobei die Lösung zunächst rosenroth, dann farblos wird und nun kein Ruthenium mehr enthält. Beim Trocknen des Niederschlags in der Wärme geht derselbe unter Verglimmen in basisches Ruthenisulfat über; bei stärkerem Erhitzen desselben tritt Verpuffung ein (CLAUS).

Verbindungen mit Schwefel.

Das Ruthenium bildet wahrscheinlich seinen Oxyden entsprechende Sulfide. Dieselben sind indessen nur wenig untersucht. Rutheniumpulver nimmt beim Erhitzen mit Schwefel um wenige Procente an Gewicht zu. Aus den Rutheniumchloriden werden durch Schwefelwasserstoff Niederschläge gefällt, welche jedoch immer wechselnde Mengen von freiem Schwefel enthalten und nicht rein zu erhalten sind. Die blaue Chlorürlösung (s. unter Rutheniumsesquichlorid) giebt mit Schwefelammonium einen schwarzbraunen Niederschlag, welcher Rutheniumsesquisulfid, Ru_2S_3, ist; aus der Lösung des Sesquichlorids wird aber durch Schwefelwasserstoff anfangs Ru_2S_3, dann gelbbraunes Rutheniumdisulfid, RuS_2, gefällt. Beim Erhitzen dieser Sulfide im Kohlensäurestrom entweichen

unter Verpuffung Wasser und Schwefel, und es bleibt Ru_2S_3 als schwarzgraues, metallisches Pulver. Die feuchten Schwefelverbindungen oxydiren sich an der Luft; beim Erhitzen verlieren sie Wasser und verpuffen [CLAUS (1)].

Ein Rutheniumsulfid kommt in Verbindung mit Osmiumsulfid in der Natur vor. Es ist der im Platinerz von Borneo, sowie von Oregon enthaltene Laurit, ein im tetragonalen System krystallisirendes Mineral von eisenschwarzer Farbe, welches nach der Analyse von WÖHLER (13) wahrscheinlich die Zusammensetzung $16Ru_2S_3 \cdot OsS_4$ hat.

Rutheniumoxysulfid ist wahrscheinlich der durch Schwefelwasserstoff in der wässrigen Lösung von Ueberruthensäure hervorgebrachte Niederschlag. Der feuchte Niederschlag lässt sich nicht ohne Zersetzung an der Luft bei 100° trocknen; der im Vacuum getrocknete verglimmt ebenfalls, sobald er mit Luft in Berührung kommt, wobei unter Entwicklung von schwefliger Säure basisches Ruthenisulfat entsteht (CLAUS).

Verbindungen mit den Halogenen.

Rutheniumchlorür, Ruthenosochlorid, $RuCl_2$, entsteht, wenn pulverförmiges Ruthenium im Chlorstrom schwach geglüht wird. Es bleibt dabei als schwarzes, krystallinisches Pulver zurück, während sich zugleich gelbbraunes Sesquichlorid verflüchtigt. Zur völligen Umwandlung des Metalls in Chlorür muss man das Produkt wiederholt zerreiben und im Chlorstrom erhitzen.

Das Chlorür ist unlöslich in Wasser, in Säuren, auch in Königswasser. Alkalien wirken nur wenig darauf ein. Wenn man Kalilauge darüber abdampft und den Rückstand mit Salzsäure behandelt, so geht eine geringe Menge mit grünlicher Farbe in Lösung. Die Flüssigkeit nimmt beim Erhitzen die rothgelbe Farbe der Sesquichloridlösung an.

Rutheniumsesquichlorid, Ruthenochlorid, Ru_2Cl_6, wird durch Auflösen des schwarzen Rutheniumoxyds in Salzsäure und Abdampfen der Lösung zur Trockne als braungelbe, krystallinische, sehr zerfliessliche Masse erhalten. Es löst sich mit schön orangegelber Farbe in Wasser, sowie in Alkohol, wobei eine geringe Menge Oxychlorid zurückbleibt. Beim Erhitzen der Lösung scheidet sich schwarzes Oxychlorid in sehr fein vertheiltem Zustande ab. Diese Reaction ist so empfindlich, dass 100000 Thle. Wasser durch 2 Thle. Metall auf diese Weise wie blasse Tinte gefärbt werden (CLAUS). Wird die Lösung längere Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, so fällt braunes Sulfid aus, und die überstehende Flüssigkeit ist schön lasurblau. Dieselbe enthält wahrscheinlich Chlorür aufgelöst. Die Reaction ist charakteristisch für Ruthenium.

Kalium-Rutheniumsesquichlorid, $Ru_2Cl_6 \cdot 4KCl$. Beim Vermischen concentrirter Lösungen von Rutheniumsesquichlorid und Chlorkalium fällt dies Salz als violettbraun schimmerndes Krystallpulver aus, welches aus mikroskopischen, orangerothen, glänzenden Würfeln besteht. Man wäscht das Salz mit concentrirter Salmiaklösung, von welcher es nicht gelöst wird, aus, sodann mit Alkohol zur Entfernung des Salmiaks. Alkohol, welcher ein alkoholisches Chlorid gelöst enthielt, löst indessen auch etwas von dem Doppelchlorid. In heissem Wasser ist das Salz leicht, in kaltem schwieriger löslich. Die wässrige Lösung sersetzt sich leicht, besonders in der Wärme, indem sie dunkel und undurchsichtig wird und einen schwarzen, voluminösen Niederschlag ausscheidet, der wahrscheinlich ein basisches Chlorid ist. Bei Anwesenheit von freier Säure tritt die

Zersetzung nicht ein. Der Geschmack des Salzes ist rein zusammenziehend (das entsprechende Iridiumsalz schmeckt bitter).

Natrium-Rhodiumsesquichlorid, in gleicher Weise wie das vorige Salz dargestellt, bildet eine krystallinische, zerfliessliche, in Alkohol lösliche Masse.

Ammonium-Rutheniumsesquichlorid, $Ru_2Cl_6 \cdot 4NH_4Cl$, wird wie das Kaliumdoppelsalz dargestellt; durch Waschen mit Weingeist von 70§ lässt es sich von anhaftendem Salmiak befreien. Es gleicht dem Kaliumdoppelsalze. Beim Erhitzen des Salzes im Wasserstoffstrom bleibt Metall zurück.

Rutheniumtetrachlorid, Ruthenichlorid, $RuCl_4$. Das Hydroxyd, $Ru(OH)_4$, löst sich in Salzsäure mit gelber Farbe. Die Lösung wird beim Eindampfen roth und hinterlässt dann eine rothbraune, hygroskopische Masse, die bei Anwendung alkalihaltigen Hydroxyds immer Alkalichlorid enthält. Dieselbe löst sich in Wasser und Weingeist mit himbeerrother Farbe.

Kalium-Ruthenichlorid, $RuCl_4 \cdot 2KCl$. Man versetzt die Lösung des Chlorids mit der entsprechenden Menge Chlorkalium und dampft zur Krystallisation ein. Auch beim Erhitzen von Rutheniumsesquichlorid mit Salzsäure und Chlorkalium entsteht das Salz. Es bildet mikroskopische, rothbraune, regelmässige Oktaëder, welche in Wasser sehr löslich, in Salmiaklösung wenig, in Weingeist nicht löslich sind. Beim Erhitzen der rosenrothen, wässrigen Lösung giebt das Salz Chlor aus und geht unter Abscheidung von etwas Metall in Sesquichloridsalz über.

Nach A. JOLY (8) ist die von CLAUS angegebene Zusammensetzung nicht richtig, sondern das Salz, welches mittelst der salzsauren Lösung der aus Ruthenium, Salpeter und Kalihydrat erhaltenen Schmelze dargestellt worden ist, enthält Stickoxyd; es ist Kalium-Nitrosoruthenichlorid, $RuCl_3(NO) \cdot KCl$. Das durch Alkali aus der Lösung dieses Salzes gefällte Rutheniumdioxyd ist stickstoffhaltig.

Ammonium-Ruthenichlorid, $RuCl_4 \cdot 2NH_4Cl$, wird analog dem Kaliumdoppelchlorid erhalten. Es krystallirirt bei schnellem Erkalten in kleinen, dunkelrothen Prismen, bei langsamem in dunkelkirschrothen Oktaëdern. Nach A. JOLY ist dieses Salz Ammonium-Nitrosoruthenichlorid, $RuCl_3(NO) \cdot 2NH4Cl$.

Rutheniumsesquijodid, Ruthenojodid, Ru_2J_6, wird aus der Lösung des Sesquichlorids durch Jodkalium beim Erwärmen als schwarzer Niederschlag gefällt.

Nitrosoruthenichlorid, $RuCl_3(NO) + H_2O$, entsteht nach JOLY (14), wenn braunes Rutheniumsesquichlorid durch Erhitzen mit überschüssiger Salpetersäure in rothes Nitrat übergeführt und dieses anhaltend mit Salzsäure gekocht wird. Durch Eindampfen der himbeerrothen Lösung bei 120° erhält man das Salz als ziegelrothe Krystallmasse, welche ein in dunkelrothen, triklinen Prismen krystallisirendes Hydrat, $RuCl_3(NO) + 5H_2O$, liefert. Wenn man dieses Nitrosochlorid oder das Kaliumdoppelchlorid desselben mit 3 Mol. Kali in wässriger Lösung kocht, so entsteht eine hellbraune, schleimige Fällung, welche nach dem Trocknen bei 150° die Zusammensetzung $Ru_2O_3(NO)_2 + 2H_2O$ besitzt und dann eine schwarze, glasglänzende Masse bildet, die bei 360° allmählich in Ru_2O_9 übergeht, über 440° unter Deflagration in Stickstoff, Stickoxyd und indigblaues Dioxyd zerfällt. Beim Glühen im Wasserstoffstrom entwickelt sich aus der Verbindung Ammoniak.

Sauerstoffhaltige Salze.

Ruthenoso-Kaliumsulfit, schwefligsaures Rutheniumoxydul-Kali, $RuSO_4 \cdot K_2SO_4$. Bei gewöhnlicher Temperatur wird Kalium-Rutheniumsesquichlorid von schwefliger Säure fast gar nicht angegriffen. Wenn die wässrige Säure auf das gepulverte Salz gegossen wird, so löst sich fast nichts, aber das Salz wird an der Oberfläche isabellgelb. Man muss die Lösung des Doppelsalzes mit Kaliumsulfit erhitzen, wobei dieselbe dunkler roth wird und ein wenig isabellgelbes Pulver absetzt. Die Lösung muss zur Trockne eingedampft, wieder aufgelöst und abgedampft werden, wobei noch etwas Doppelsulfit ausfällt, während die Lösung indess noch tief orangefarben bleibt. Bei sehr oft wiederholtem Eindampfen und Wiederauflösen erhält man zuletzt einen fast weissen Niederschlag von obiger Zusammensetzung [CLAUS (15)].

Rutheno-Kaliumnitrit, Salpetrigsaures Rutheniumsesquioxyd-Kalium, $Ru_2(NO_2)_6 \cdot 6KNO_2$, ist nach GIBBS (16) ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches Salz; nach CLAUS ist es in Wasser schwer, in Kaliumnitrit leicht löslich.

Ruthenisulfat, schwefelsaures Rutheniumoxyd, $Ru(SO_4)_2$. In dieses Salz geht das aus Rutheniumsesquichloridlösung durch Schwefelwasserstoff gefällte Sulfid über, wenn dasselbe mit Salpetersäure behandelt wird. Es entsteht eine orangegelbe Lösung, die eingetrocknet eine gelbbraune, amorphe, in gepulvertem Zustande dem Musivgold ähnliche Masse giebt. Dieselbe ist sehr hygroskopisch. In der Lösung bringen Alkalien anfangs keineu Niederschlag hervor; beim Eindampfen fällt Rutheniumhydroxyd, $Ru(OH)_4$ (CLAUS). Beim Glühen geht das Sulfat in Rutheniumdioxyd, RuO_2, über.

Kaliumruthenat, rutheniumsaures Kalium, $K_2RuO_4 + H_2O$. Dies Salz entsteht nach CLAUS, wenn Rutheniumpulver mit Aetzkali und Salpeter geglüht wird. Mit Wasser erhält man aus der Schmelze eine schöne, orangegelbe Lösung, die, wenn sie neutral ist, stark zusammenziehend wie Gerbsäure schmeckt und organische Körper schwarz färbt, indem durch Einwirkung derselben Rutheniumoxyd entsteht. Säuren, sowie Alkohol fällen aus der Lösung sofort schwarzes Sesquioxyd (dasselbe löst sich in Salzsäure zu Rutheniumsesquichlorid). Auch beim Behandeln der Ueberrutheniumsäure mit Kali bildet sich ruthensaures Kalium.

Neuerdings haben DEBRAY und JOLY dies Salz isolirt und analysirt. Aus der orangerothen Mutterlauge des überrutheniumsauren Kaliums (Kaliumheptaruthenat; s. pag. 212 und unten), oder wenn man 50 Thle. Rutheniumtetraoxyd, 70 Thle. Kalihydrat und 500 Thle. Wasser bei 60° auf einander einwirken lässt, scheiden sich nach DEBRAY und JOLY (12) grün schimmernde, im durchfallenden Licht rothe, rhombische Krystalle von obiger Zusammensetzung aus. Dieselben ziehen aus der Luft Wasser und Kohlensäure an. Beim Erhitzen auf 200° verlieren sie Wasser. Die verdünnte Lösung derselben wird in geschlossenen Gefässen allmählich dunkelgrün, indem sich Heptaruthenat bildet und schwarzes Pentoxyd, Ru_2O_5, ausfällt. Noch rascher tritt diese Zersetzung unter Einwirkung von Kohlensäure, verdünnten Mineralsäuren, Chlor und Brom ein. Durch überschüssige Kalilauge geht umgekehrt das Kaliumheptaruthenat in Kaliumruthenat über, indem die grüne Farbe in orange umschlägt.

Bariumruthenat, $BaRuO_4 + H_2O$, wird aus dem Natriumsalz durch Chlorbarium als zinnoberrother Niederschlag gefällt; ebenso das Calcium-, Strontium-, Magnesium- und Silbersalz.

Ueberruthensaures Kalium, Kaliumheptaruthenat, $KRuO_4$, entsteht nach DEBRAY und JOLY, wenn man in die 60° warme Lösung von 60 Thln. Kalihydrat in 250 Thln. Wasser allmählich 50 Thle. unter einer Wasserschicht geschmolzene Ueberruthensäure einträgt. Man lässt nach Aufhören der Sauerstoffentwicklung die schwarzgrüne Lösung in einer verschlossenen Flasche erkalten. Beim Abgiessen der orangeroth gewordenen Flüssigkeit bleibt das Kaliumheptaruthenat in grossen, schwarzen Krystallen zurück, die nach dem Trocknen im Vacuum luftbeständig sind. Chlor scheidet daraus Rutheniumtetroxyd ab.

Natriumheptaruthenat, $NaRuO_4 + H_2O$, bildet schwarze, in Wasser schwer lösliche Krystalle.

Ruthenammoniumverbindungen, Rhutheniumbasen.

Die von CLAUS dargestellten Rutheniumbasen sind theils den Platosammin- bezw. Palladosamminverbindungen, theils den Plato- bezw. Palladodiammin-Verbindungen analog. Es giebt also 1. Ruthenammin- oder Ruthenosodiammoniumverbindungen, $Ru\begin{cases}NH_3-\\NH_3-\end{cases}$, 2) Ruthendiamminverbindungen, $Ru\begin{cases}NH_3-NH_3-\\NH_3-NH_3-\end{cases}$, die man auch als Ammonium-Ruthenosodiammoniumverbindungen, $Ru\begin{cases}NH_2(NH_4)-\\NH_3(NN_4)-\end{cases}$, auffassen kann.

1. Ruthenamminverbindungen. Aus dieser Klasse ist nur ein Körper bekannt, das Ruthenamminhydroxyd, $Ru\begin{cases}NH_3\cdot OH\\NH_3\cdot OH\end{cases} + 4H_2O$. Man erhält diese Base durch Abdampfen der Lösung des Ruthendiamminhydroxyds im Vacuum über Schwefelsäure, wobei Ammoniak entweicht. Der Körper bildet eine dunkelgoldgelbe, leichte, lockere Masse, die aus kleinen, krystallinischen Schuppen besteht. Die Base ist sehr zerfliesslich, reagirt etwas alkalisch und ist äusserst ätzend. Die dunkelgelben Salze derselben sind nur wenig untersucht.

2. Ruthendiamminverbindungen.

Ruthendiamminhydroxyd, $Ru\begin{cases}NH_3\cdot NH_3\cdot OH\\NH_3\cdot NH_3\cdot OH\end{cases}$, oder Ammonium-Ruthenosodiammoniumhydroxyd, $Ru[NH_2(NH_4)]_2(OH)_2$. Diese Base wird aus dem Chlorid durch Behandlung der Lösung desselben mit Silberoxyd in Freiheit gesetzt. Beim Abdampfen der vom Chlorsilber befreiten Lösung kann man die Verbindung nicht in festem Zustande erhalten, da unter Ammoniak-Entwicklung die vorige Base dabei entsteht. Die Lösung ist gelb, sehr alkalisch und ätzend, zieht begierig Kohlensäure an, treibt Ammoniak aus Ammoniumsalzen und verhält sich gegen Metallsalzlösungen wie Kalihydrat, löst z. B. das zuerst gefällte Thonerdehydrat im Ueberschusse wieder auf, nicht aber Kupferoxyd und Silberoxyd (welche Oxyde von überschüssigem Ammoniak wieder gelöst werden).

Ruthendiamminchlorid, $Ru(NH_3\cdot NN_3\cdot Cl)_2 + 3H_2O$. Dies Salz, das Ausgangsmaterial für die übrigen ammoniakalischen Ruthenverbindungen, gewinnt man durch Kochen von Ammonium-Rutheniumchlorid, $RuCl_4\cdot 2NH_4Cl$, mit überschüssigem Ammoniak, bis die dunkelrothe Lösung gelb geworden ist. Man dampft die Lösung im Wasserbade zu Trockne ein, zerreibt die Salzmasse, übergiesst sie mit 1 Thl. Wasser, welches vornehmlich Salmiak auflöst, filtrirt und wäscht das Salz mit schwachem Weingeist aus, bis aller Salmiak entfernt ist. Durch Lösen des Salzes in 4 Thln. Wasser unter Zusatz eines kleinen Stückes kohlensauren Ammoniaks, Kochen, Filtriren der heissen Lösung und Krystallisation erhält man dasselbe in schönen. goldgelben, flachen, schiefen Prismen. Das Salz ist in kaltem Wasser schwierig, in heissem leicht, in Alkohol nicht löslich. Die 3 Mol. Krystallwasser gehen bei 120° noch nicht fort; in höherer Temperatur entweichen ausser dem Wasser auch Ammoniak und Salmiak, und schliesslich bleibt

silberweisser, sehr voluminöser Rutheniumschwamm zurück. Aetzkali entwickelt selbst bei höherer Temperatur kein Ammoniak aus dem Salze; dagegen geschieht dies sofort durch Schwefelkalium.

Nach einer neueren Untersuchung von A. JOLY (17) hat das vorhergehende Salz eine ganz andere Zusammensetzung. Es ist Nitrosooxy-Ruthenidiamminchlorid,

$$Ru(NO)\cdot(OH)\cdot(NH_3)_4Cl_2.$$

Durch Behandlung des Chlorids mit Silberoxyd und Wasser erhält man eine stark alkalische Lösung der freien Base, $Ru(NO)\cdot(OH)\cdot(NH_3)_4(OH)_2$, welche, wie CLAUS für das Ruthendiamminhydroxyd angegeben hat, beim Concentriren im Vacuum unter Ammoniak-Entwicklung und Bräunung zerfällt.

Rutheniumdiammin-Platinchlorid, $Ru(NH_3\cdot NH_3\cdot Cl)_2\cdot PtCl_4$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung des Ruthendiamminchlorids in Form gelber, mikroskopischer Nadeln aus. Es ist so unlöslich wie Kaliumplatinchlorid.

Nach JOLY hat dies Platinsalz die Zusammensetzung $Ru(NO)\cdot(OH)\cdot(NH_3)_4Cl_2\cdot PtCl_4$.

Rutheniumdiammin-Quecksilberchlorid, $Ru(NH_3\cdot NH_3\cdot Cl)_2\cdot HgCl_2$, bildet einen gelben, krystallinischen Niederschlag (GIBBS).

Rutheniumdiamminsulfat, $Ru\begin{matrix}\diagup NH_3\cdot NH_3 \diagdown \\ \diagdown NH_3\cdot NH_3 \diagup\end{matrix}SO_4 + 4H_2O$, kann durch Neutralisation der Base mit Schwefelsäure oder durch Wechselzersetzung zwischen dem Chlorid und Silbersulfat dargestellt werden. Es krystallisirt in grossen, goldgelben, rhombischen Tafeln, welche an der Luft etwas Wasser verlieren und dabei einen schönen Metallglanz annehmen. Es ist ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Nach JOLY kommt dem Sulfat die Formel zu: $Ru(NO)\cdot(OH)\cdot(NH_3)_4\cdot SO_4 + H_2O$.

Ruthendiamminnitrat, $Ru(NH_3\cdot NH_3\cdot NO_3)_2 + 2H_2O$, krystallisirt beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in glänzenden, schwefelgelben, rhombischen Prismen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem etwas schwierig, in Alkohol unlöslich sind. Das Salz schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dann unter schwachem Verpuffen und Funkensprühen.

Dies Nitrat hat nach JOLY die Zusammensetzung $Ru(NO)\cdot(OH)\cdot(NH_3)_4\cdot(NO_3)_2$ und bildet goldgelbe, klinorhombische Krystalle.

Ruthendiammincarbonat, $Ru(NH_3\cdot NH_3)_2CO_3 + 5H_2O$, krystallisirt in hellgelben, rhombischen Säulen, welche zusammenziehend schmecken, alkalisch reagiren und in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich sind. Nach JOLY ist dies Carbonat $Ru(NO)\cdot(OH)\cdot(NH_3)_4\cdot CO_3 + 2H_2O$ zusammengesetzt.

Analytisches Verhalten.

Vor dem Löthrohr in der oxydirenden Flamme verwandelt sich das Ruthenium in blauschwarzes Oxyd. Beim Schmelzen mit Kaliumbisulfat wird das Metall nicht oxydirt, leicht dagegen durch Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter oder Kaliumchlorat. Die Schmelze ist schwarzgrün und wird beim Erkalten durch Wasseranziehung orange.

Rutheniumsesquioxydsalze. Aus der Lösung des Chorids, Ru_2Cl_6, scheidet sich beim Erhitzen unter Freiwerden von Chlorwasserstoff schwarzbraunes Sesquioxyd von einer ausserordentlich tingirenden Kraft aus.

Kalihydrat fällt aus der Lösung schwarzes Hydroxyd; die überstehende Flüssigkeit ist grün in Folge von suspendirtem Hydroxyd.

Ammoniak verhält sich ähnlich; es bleibt aber ein Theil des Oxyds gelöst. Ein grosser Ueberschuss von Ammoniak löst alles mit grünlich-brauner Farbe auf; beim Erhitzen der Lösung fällt Sesquioxyd (als Ammoniakbase) heraus; in der gelb gefärbten Lösung ist aber noch viel Ruthen enthalten, welches auf Zusatz von Schwefelammonium nach dem Ansäuern mit Salzsäure als braunes Sulfid ausfällt.

Alkalicarbonate, sowie Natriumphosphat fällen bei gewöhnlicher Temperatur schwarzbraunes Hydroxyd, aber nicht quantitativ, aus.

Borax bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur grünlich-gelbe Färbung und fällt erst beim Erhitzen Hydroxyd aus.

Kaliumnitrit im Ueberschuss färbt die Lösung orange.

Ameisensaures Natrium, sowie Ferrosulfat entfärben die Lösung, ohne dass sich metallisches Ruthenium ausscheidet.

Silbernitrat bewirkt einen schwarzen Niederschlag; die überstehende Flüssigkeit ist rosenroth. Aus dem Niederschlag, Chlorsilber und Rutheniumoxyd, löst Salpetersäure das letztere auf.

Ferrocyankalium entfärbt zunächst die Lösung, die dann nach einiger Zeit oder beim Erhitzen grün wird.

Ferricyankalium bewirkt rothbraune Fällung.

Quecksilbercyanid bewirkt Anfangs keine Fällung; nach einiger Zeit färbt sich die Flüssigkeit grün, dann blau. Beim Kochen der mit Quecksilbercyanid versetzten Lösung erfolgt ein schwarzer Niederschlag, ohne dass Blaufärbung eintritt.

Mercuronitrat erzeugt einen rosenrothen Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit bräunlich wird.

Bleiacetat fällt dunkelroth; die überstehende Flüssigkeit ist rosenroth.

Jodkalium fällt erst nach einiger Zeit oder beim Erhitzen schwarzes Sesquijodid.

Rhodankalium färbt die Lösung nach einiger Zeit röthlich, dann tief purpurroth. Beim Erhitzen geht die Farbe in Violett über; eine charakteristische Reaction, da das Rhodankalium auf die Lösungen der übrigen Platinmetalle fast gar nicht einwirkt. Bei Gegenwart anderer Platinmetalle tritt indessen, falls nicht Ruthen in sehr überwiegender Menge vorhanden ist, die Reaction nicht ein.

Gerbsäure ertheilt verdünnten Lösungen beim Erhitzen eine blaugrüne Farbe.

Schwefelwasserstoff fällt erst nach einiger Zeit braunes Sulfid, wobei die Flüssigkeit eine schön lasurblaue Farbe annimmt. Beim Eindampfen wird die blaue Lösung chromgrün. Sowohl das blaue, als auch das grüne Chlorid gehen beim Erhitzen mit Salpetersäure in Sesquichlorid über. Schweflige Säure, ebenso Salzsäure beim Erwärmen, bewirkt Entfärbung der blauen Lösung.

Schwefelammonium fällt schwarzbraunes Sulfid, das im Ueberschuss des Reagens sehr wenig löslich ist mit gelblicher Färbung. Beim Uebersättigen mit einer Säure wird das Sulfid vollständig gefällt. Wenn die durch Alkalicarbonat völlig neutral gemachte Lösung des Sesquichlorids einige Augenblicke mit einer Lösung von Kaliumnitrit gekocht wird, so entsteht nach dem Abkühlen auf Zusatz von ein paar Tropfen farblosen Schwefelammoniums eine prächtig carminrothe Färbung; bei weiterem Zusatz verschwindet dieselbe und Schwefelruthen wird gefällt (Gibbs). Diese Reaction wird nicht wie diejenige mit Rhodankalium durch die Gegenwart anderer Platinmetalle beeinträchtigt.

Chlorkalium und Chlorammonium bewirken in der concentrirten Lösung des Rutheniumsesquichlorids die Fällung krystallinischer, ins Violette spielender Doppelsalze.

Ruthenisalze.

Alkalien, nach Carey Lea (18) auch Baryt, ferner Alkalicarbonate verändern die rothe Farbe der Lösungen des Kalium- oder Ammonium-Ruthenidoppelchlorids in der Kälte auch nach längerer Zeit nicht, worin ein Unterschied von den Rhodiumoxydsalzen besteht. Beim Erhitzen wird die Mischung gelb, und erst nach starkem Einengen wird ein Theil Ruthenium als Hydroxyd, $Ru(OH)_4$, abgeschieden. Bei sehr viel Alkali erscheint der Niederschlag erst auf Zusatz von Säure.

Ammoniak bewirkt beim Concentriren die Ausscheidung von isabellfarbenem Ruthendiamminchlorid.

Silbernitrat erzeugt einen rosenrothen, Mercuronitrat einen hellgelben, Bleiacetat keinen Niederschlag.

Jodkalium färbt die Lösung allmählich braun.

Ferrocyankalium bewirkt anfangs keine Veränderung, beim Erhitzen wird die Lösung dunkelbraun und undurchsichtig (Claus). In Natronlauge gelöstes Ferrocyankalium färbt hellgelb, mehr weinfarben als bei Rutheniumsesquioxydsalzen (Carey Lea).

Rhodankalium verändert die Lösung zunächst nicht; beim Erhitzen tritt dunkelblaue Färbung ein.

Zinnchlorür giebt einen hellgelben, dem Platinsalmiak ähnlichen Niederschlag, der später dunkler wird. Wenig Zinnchlorür giebt nach Carcy Lea beim Kochen einen ledergelben Niederschlag, der sich alsdann im Ueberschuss des Fällungsmittels mit allmählich prachtvoll blutroth werdender Farbe auflöst; in Kalilauge ist der Niederschlag mit intensiv brauner Farbe löslich.

Schwefelwasserstoff fällt erst nach längerer Zeit oder beim Erhitzen braunes Rutheniumdisulfid, von dem aber ein Theil mit rother Farbe gelöst bleibt.

Gelbes Schwefelammonium fällt sofort braunes Sulfid, quantitativ aber erst nach dem Ansäuern.

Natriumthisulfat, mit Ammoniak versetzt, färbt die Lösung gelbbraun wie Sherry.

Tetrathionsäure färbt die Lösung beim Kochen dunkler; dann trübt sich die Flüssigkeit, indem sich ein brauner Niederschlag ausscheidet. War die Säure vorher mit Ammoniak übersättigt, so wird die Flüssigkeit gelb und bleibt klar.

Ammoniakalische Zinkchloridlösung bewirkt einen rosenrothen Niederschlag; die überstehende Flüssigkeit ist farblos.

Natriumsulfantimoniat (Schlippe's Salz) in ammoniakalischer Lösung scheidet beim Erwärmen einen hellziegelrothen Niederschlag aus (Carey Lea).

Die wesentlichsten Reactionen der Ueberrutheniumsäure sind schon oben unter Rutheniumtetraoxyd angegeben.

Die Bestimmung des Rutheniums führt man, wenn Sauerstoff- oder Chlorverbindungen desselben vorliegen, so aus, dass man diese durch Glühen im Wasserstoff zu Metall reducirt, welches gewogen wird. Sind, wie es häufig der Fall ist, Alkalien zugegen, so können diese aus der reducirten Masse durch Wasser ausgezogen werden. Hat man das Ruthen auf einem Filter gesammelt und dieses verbrannt, so ist etwas Ruthen beim Erhitzen an der Luft oxydirt, und man muss den Rückstand vor dem Wägen im Wasserstoffstrom glühen. Da die Ruthensulfide beim Erhitzen oft verpuffen, so ist es zweckmässig, diese durch rauchende Salpetersäure in Ruthenisulfat überzuführen, dieses zu glühen, um die

Schwefelsäure zu verjagen und den Rückstand durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zu reduciren. Durch Schwefelammonium und nachherigen Zusatz von Säure kann das Ruthen aus allen seinen Lösungen als Sulfid gelöst werden, welches dann in angegebener Weise in Rutheniummetall überzuführen ist.

Aus Rutheniumsesquichloridlösung kann schon durch blosses Erhitzen, sowie durch Zusatz von Kali- oder Natronhydrat oder von Alkalicarbonat Sesquioxydhydrat gefällt werden, ebenso aus einer Lösung von ruthensaurem oder überruthensaurem Alkali durch Alkohol.

Das Sesquioxyd enthält stets etwas Alkali, wenn solches zugegen war; es muss deshalb zu Metall reducirt und das Alkali dann durch Wasser ausgezogen werden.

Die Trennung des Rutheniums von den andern Platinmetallen muss nach den oben zur Darstellung des Rutheniums angegebenen Methoden ausgeführt werden.

R. BIEDERMANN.

S

Säuren*). Noch heute gilt für die Säuren die Definition von LIEBIG, wonach »Säuren gewisse Wasserstoffverbindungen sind, in denen der Wasserstoff vertreten werden kann durch Metalle.« Allerdings ist diese Definition nicht erschöpfend, denn sonst müsste man auch die Alkohole, die Phenole, die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe, den Acetessigester und viele andre Körper als Säuren auffassen. Wir müssen deshalb hinzufügen, dass wir nur dann von Säuren sprechen, wenn die betreffenden Verbindungen im Wasser gelöst sauer reagiren (also z. B. Lakmus röthen) und sauer schmecken und wenn die Vertretung des Wasserstoffs durch Metall, d. h. die Salzbildung, nicht nur stattfindet bei der Einwirkung des Metalls selbst, sondern auch bei der Einwirkung der Oxyde, der Hydrate und der Carbonate. Eine Säure muss daher ein kohlensaures Salz unter Kohlensäureentwicklung zerlegen, zum Unterschied von einem Phenol, welches diese Eigenschaft nicht besitzt. (Uebrigens vermag die unterchlorige Säure, die allgemein als Säure betrachtet wird, die Carbonate nicht zu zersetzen, ebensowenig vermag dies selbstverständlich die Kohlensäure).

Im Allgemeinen besitzen die Säuren ausser der Eigenschaft Salze zu bilden, noch eine Reihe andrer Eigenschaften, die zur Bildung charakteristischer Derivate führen. Dahin gehören die Ester, Chloride, Anhydride und Amide der Säuren.

Die Ester entstehen (s. Bd. I) bei der Einwirkung eines Alkohols auf die Säure, namentlich wenn Salz- oder Schwefelsäure zugegen sind. Chloride entstehen bei der Behandlung einer Säure mit Chlorphosphor oder mit Chlorkohlenoxyd, Anhydride bilden sich vielfach aus den Säuren durch die wasserentziehende Wirkung von Phosphorpentoxyd, zuweilen werden sie auch aus dem Säurechlorid bei der Einwirkung auf ein Salz der Säure dargestellt, während die Amide aus den Ammoniaksalzen durch Erhitzen für sich oder mit wasserentziehenden Mitteln entstehen.

Man theilt die Säuren zunächst ein in ein-, zwei- und mehrbasische, je nach der Anzahl Wasserstoffatome, welche durch Metalle ersetzt werden können. Doch

*) 1) Ann. Chem. 26, pag. 181. 2) Comptes rendus des travaux chimiques par LAURENT et GERHARDT 1849, pag. 1 u. f.; ibid. 1851, pag. 129, Journ. prakt. Chem. 53, pag. 460. 3) POGG. Ann. 1854, pag. 91, 95. 4) POGG. Ann. 133, pag. 65. 5) Journ. prakt. Chem. (2) 18, pag. 328. 6) Journ. prakt. Chem. (2) 28, pag. 495. 7) Journ. prakt. Chem. (2) 25, pag. 1. 8) Journ. prakt. Chem. (2) 29, pag. 385.

genügt die Kenntniss der Salzbildung nicht zur Charakterisirung der Basizität einer Säure, da auch einbasische Säuren wie Essigsäure und Fluorwasserstoffsäure zweierlei Salze bilden können, neutrale und saure:

$C_2H_3KO_2$, neutrales essigsaures Kalium,
$C_2H_3KO_2$, $C_2H_4O_2$, saures essigsaures Kalium,
KFl, Fluorkalium,
KFl, HFl, saures Fluorkalium.

Man könnte daher, wenn man nur der Salzbildung Rechnung tragen wollte, das Moleculargewicht der beiden Säuren verdoppeln und diese als zweibasisch betrachten. Das wäre aber nachweislich unrichtig.

Zur Beurtheilung der Basizität einer Säure dient nach GERHARDT die Esterbildung, ferner die Amidbildung und die Amidosäuren etc. (2). Eine einbasische Säure bildet mit einem einatomigen Alkohol nur einen Ester, eine zweibasische deren zwei, von denen einer sauer, der andere neutral, eine dreibasische bildet drei Ester, einen neutralen und zwei saure etc., z. B.

$C_2H_3O_2C_2H_5$, Essigester,
$C_2O_4HC_2H_5$, Aethyloxalsäure,
$C_2O_4(C_2H_5)_2$, Oxalsäureester,
$PO_4H_2C_2H_5$, Aethylphosphorsäure,
$PO_4H(C_2H_5)_2$, Diäthylphosphorsäure,
$PO_4(C_2H_5)_3$, Phosphorsäureester.

Aehnliches gilt für die Amidbildung. Eine einbasische Säure wie die Essigsäure bildet nur ein Amid, zweibasische Säuren wie die Oxalsäure bilden ausser dem Amid noch eine Amidosäure etc.

$C_2H_3ONH_2$, Acetamid,
$C_2O_3HNH_2$, Oxaminsäure,
$C_2O_2(NH_2)_2$, Oxamid.

Man kann hinzufügen, dass auch die Anhydridbildung (s. Art. Anhydride im ersten Band) die Möglichkeit der Unterscheidung, ob eine ein- oder mehrbasische Säure vorliegt, gewährt, da eine einbasische Säure nie mehr als ein Anhydrid liefert, während mehrbasische Säuren ausser dem Anhydrid noch anhydrische Polysäuren entstehen lassen: z. B.

Essigsäure (einbasisch), $C_2H_4O_2$, Anhydrid, $C_4H_6O_3$,
Schwefelsäure (zweibasisch), SO_4H_2, Anhydrid, SO_3,
Pyroschwefelsäure, $H_2S_2O_7$,
Phosphorsäure (dreibasisch), PO_4H_3,
Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5,
Pyrophosphorsäure, $P_2O_7H_4$,
Metaphosphorsäure, PO_3H.

Bei den organischen Säuren gilt ziemlich allgemein die Regel, dass im Molekül ebenso viele Carboxylgruppen CO_2H vorkommen, als die Basizität Einheiten hat, namentlich und fast ausnahmslos gilt sie für Säuren, welche nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen: z. B.

Ameisensäure, HCO_2H, ist einbasisch,
Oxalsäure, $(CO_2H)_2$, ist zweibasisch,
Aconitsäure, $C_3H_5(CO_2H)_3$, ist dreibasisch,
Benzoësäure, $C_6H_5(CO_2H)$, ist einbasisch,
Phtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, ist zweibasisch,
Trimesinsäure, $C_6H_3(CO_2H)_3$, ist dreibasisch etc.

Eine Ausnahme bildet die Kohlensäure, welche als zweibasisch betrachtet werden muss und doch nur ein Carboxyl enthält: $OHCO_2H$, ferner die Blausäure, HCN etc.

Mit der Bestimmung der Basizität einer Säure ist aber, wenigstens in der organischen Chemie, die Natur der Säure noch nicht vollständig erkannt, da es Säuren giebt, die ausserdem noch andre Funktionen besitzen, d. h. Alkohole, Phenole, Aldehyde, Ketone, Amide etc. sind. Man nimmt in diesen Verbindungen neben der die Säurenatur bedingenden CO_2HGruppe nach die OH, COH, CO- und NH_2-Gruppe etc. an, da die Eigenschaften dieser Körper geradezu als Summe der Säureeigenschaften plus der Eigenschaften eines Alkohols, Phenols, Aldehyds, Ketons, Amids etc. erscheinen. Man nennt solche Körper Alkoholsäuren, Phenolsäuren, Aldehydsäuren, Ketonsäuren, Amidosäuren etc. Da über alle diese Körper besondere Artikel in diesem Buche zu finden sind, so kann ich mich hier sehr kurz fassen. (Ueber Amidosäuren findet sich das Nöthige im Art. Amine und Fettsäuren).

Unter Aldehydsäuren z. B. versteht man Verbindungen, welche die Eigenschaften eines Aldehyds mit denen einer Säure vereinigen, welche also neben der Salz- und Esterbildung etc. durch die Aufnahme von Sauerstoff in eine höher basische Säure sich verwandeln lassen, Silberlösung unter Spiegelbildung reduziren, sich mit Bisulfiten vereinigen etc. Näher bekannt von solchen Verbindungen sind die Glyoxylsäure und die Opiansäure (s. Bd. I).

Wichtig für die Natur der Säuren ist ferner der Begriff ihrer Stärke, Affinität oder Avidität (Vergl. die Art. Affinität und Verwandtschaft). Schon seit langer Zeit spricht man von starken und schwachen Säuren, und vielfach hat man sich die Frage vorgelegt und zu entscheiden gesucht, welche von zwei Säuren die stärkere sei. Den Begriff zahlenmässig festzustellen ist aber erst neuerdings gelungen und zwar ist J. THOMSON der erste, der dahin bezügliche Versuche machte (3). Von diesem ist der Begriff der Stärke, Affinität oder Avidität einer Säure zunächst aus der Menge Base abgeleitet worden, welche sich mit ihr verbindet, wenn gleichzeitig eine zweite konkurrirende Säure zugegen ist und alle drei Körper in äquivalenten Mengen vorhanden sind. Das Verhältniss der Aviditäten der beiden Säuren, und nur dieses lässt sich bestimmen, ist direkt gleich dem Verhältniss der entstehenden Salzmengen. THOMSON bestimmte dasselbe thermochemisch (4), OSTWALD später volumchemisch (5) und mit Hülfe des Brechungscoëfficienten. Da es sich hier um Verhältnisszahlen handelt, so werden dieselben zweckmässig alle auf dieselbe Einheit und zwar meist auf die Affinität der Salzsäure gleich 1 oder gleich 100 bezogen. Es ist nun bemerkenswerth, dass die erhaltenen Zahlen wenigstens vielfach von der Anordnung des Versuchs, d. h. von der angewandten Basis unabhängig sind, und dass die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Zahlenresultate doch wenigstens ungefähr übereinstimmen. Auch Versuche ganz anderer Art, wie die über Inversion des Rohrzuckers durch Säuren (6) und über die durch solche bewirkte Zerlegung des Acetamids (7) und des Methylacetats (8), bei denen mit Hülfe der sogen. Geschwindigkeitcoëfficienten auf die Affinitätscoëfficienten geschlossen werden kann, führen zu annähernd vergleichbaren Werthen. Als Beleg möge folgende Tabelle dienen. Die unter I und II gegebenen Zahlen bedeuten die specifischen Affinitätscoëfficienten der betreffenden Säuren auf Salzsäure = 100 bezogen, wobei I aus den bei der Zerlegung des Acetamids gewonnenen Resultaten, II aus der Zerlegung von Neutralsalzen

durch eine zweite Säure im äquivalenten Verhältniss nach der volumchemischen Methode ausgeführt bedeuten:

	I	II		I	II
Salzsäure	100	100	α-Milchsäure	5	3·4
Salpetersäure	98	102	Essigsäure	2·3	1·3
Bromwasserstoff	98	97	Schwefelsäure	65	68
Trichloressigsäure	80	81·5	Weinsäure	7·5	5·3
Dichloressigsäure	40·8	33·7	Aepfelsäure	4·7	2·9
Monochloressigsäure	13	7·2	Bernsteinsäure	2·5	1·5
Ameisensäure	5·2	4			

Wie man sieht, findet wenigstens bei vielen Säuren eine annähernde Uebereinstimmung statt. Dies hat zu der Ansicht geführt, dass jeder Säure, also wahrscheinlich auch jedem andern Körpern, ein specifischer, von der Natur der Reaction unabhängiger Affinitätscoëfficient zukommt. LADENBURG.

Säuren, mehrbasische.*) Von den mehrbasischen Säuren sind eine grosse Anzahl in diesem Handwörterbuche bereits in besonderen Artikeln eingehend besprochen, so die Apfelsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Malonsäure, Mellithsäure etc., andere, wie die Weinsäure, werden noch für sich abgehandelt werden. Es ist jedoch an dieser Stelle die Gelegenheit benutzt worden, die seit dem Erscheinen der früheren Artikel neu hinzugekommenen wichtigeren Thatsachen nachzutragen.

Zweibasische Säuren der Fettreihe.

1. Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_4$.

Die Säuren dieser Reihe sind fest, krystallinisch und meist nicht unzersetzt flüchtig; beim Erhitzen gehen sie entweder unter Abgabe von Wasser in Anhydrid über oder zerfallen — wenn sie die beiden COOH-Gruppen an demselben Kohlenstoffatome haben — in Kohlendioxyd und eine Fettsäure, $C_nH_{2n}O_2$; z. B. bildet Bernsteinsäure das Anhydrid:

$$\begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2CO \\ | \\ CH_2CO \end{matrix}\!\!>O + H_2O,$$

während Isobernsteinsäure in Kohlendioxyd und Propionsäure zerfällt:

*) 1) SEEKAMP, Ann. Chem. 122, pag. 113; 133, pag. 253. 2) ARPPE, Ztg. f. Chem. 1865, pag. 295. 3) ANSCHÜTZ, Ann. Chem. 226, pag. 7 ff. 4) BERTHELOT u. PETIT, Compt. rend. 108, pag. 1217. 5) J. F. HEYMANS, Arch. f. Physiol. 1889, pag. 168. 6) E. ERLENMEYER jun., Ber. 22, pag. 1483. 7) ANGELO ANGELI, Ber. 23, pag. 2154. 8) ANGELO ANGELI, Ber. 24, pag. 232. 9) LOSSEN u. KÖHLER, Ann. Chem. 262, pag. 196 ff. 10) W. WISLICENUS, Ber. 22, pag. 2912. 11) A. PINNER, Ber. 22, pag. 1612 u. 2615. 12) PINNER, Ber. 23, pag. 2942. 13) W. WISLICENUS u. M. SCHEIDT, Ber. 24, pag. 432. 14) LUDWIG OELKERS, Ber. 22, pag. 1566. 15) E. MATHIEU-PLESSY, Compt. rend. 109, pag. 653. 16) OSSIAN ASCHAN, Ber. 23, pag. 1820. 17) W. WISLICENUS u. W. SATTLER, Ber. 24, pag. 1249. 18) W. WISLICENUS, Ber. 24, pag. 1254. 19) ANGELO ANGELI, Gazz. chim. ital. 21, pag. 444. 20) H. SCHIFF u. VANNI, Ber. 24, pag. 871. 21) H. SCHIFF u. VANNI, Ber. 24, pag. 687. 22) W. WISLICENUS u. SPIRO, Ber. 22, pag. 3349. 23) E. BORNEMANN, Ber. 22, pag. 2710. 24) A. BISCHLER, Ber. 12, pag. 2805. 25) S. FOKIN, J. d. russ. phys.-chem. Ges. 1890 (1), pag. 522 ff., Ber. 24, pag. 269, Ref. 26) CLAISEN, Ber. 22, pag. 3271. 27) E. PECHARD, Compt. rend. 108, pag. 1052. 28) R. ANSCHÜTZ, Ann. Chem. 254, pag. 1 ff. 29) MASSOL, Compt. rend. 108, pag. 1060. 30) MASSOL, Compt. rend. 108, pag. 813. 31) MASSOL, Compt. rend. 3, pag. 233. 32) HEYMANS, Arch. f. Physiol. 1889, pag. 168. 33) V. ANGER, Ann. chim. phys. (6) 22, pag. 289 ff. 34) A. BÉHAL u. AUGER, Bull. soc. chim. 58, pag. 631. 35) Th. ZINCKE u. KEGEL, Ber. 23, pag. 245. 36) ZELINSKY,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH(COOH)_2 \end{matrix} = CO_2 + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}.$$

In gleicher Weise werden die Säuren $R \cdot CH(CO_2H)_2$ durch Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·53 zerlegt.

Alle Säuren dieser Reihe zerfallen bei Gegenwart von Uranoxydsalzen in wässriger Lösung in Kohlenoxyd und eine Fettsäure (1); beim Glühen mit Baryt in Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2}. Bei der Oxydation der höheren Homologen dieser Reihe mit rauchender Salpetersäure werden ölige, indifferente Körper, $C_nH_{2n-2}O_3$, erhalten, die man als Halbaldehyde der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ betrachtet hat, in welche man sie thatsächlich durch Behandeln mit Bromwasser überführen kann. Gegen ihre Aldehydnatur spricht indessen der Umstand, dass sie von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen werden.

Die Darstellung der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ geschieht nach mannigfachen Methoden:

1. Durch Verseifen der entsprechenden Nitrile, welche man durch Behandeln der Bromide $C_nH_{2n}Br_2$ mit Cyankalium gewinnt:

$$C_nH_{2n}(CN)_2 + 4H_2O = C_nH_{2n}(COOH)_2 + NH_3.$$

2. Aus den Cyanfettsäuren, $C_nH_{2n-1}(CN)O_2$, durch Verseifen: $C_nH_{2n-1}O_2CN + 2H_2O = C_nH_{2n-1}O_2COOH + NH_3$.

3. Durch Entziehung des Halogens mittelst molekularen Silbers aus bromirten oder jodirten Fettsäuren, z. B. $2C_3H_5JO_2 + 2Ag = C_6H_{10}O_4 + 2AgJ$.

4. Bei der Oxydation der höheren Homologen der Säurenreihe $C_nH_{2n-4}O_2$ mit rauchender Salpetersäure.

5. Bei der Oxydation von Fetten und höheren Fettsäuren mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·2, und zwar geben die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ als höchstes Oxydationsprodukt Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$, die anderen Säuren, wie Oelsäure, Leinölsäure etc., Azelaïnsäure; daneben entsteht ein wesentlich aus Nitrocaprinsäure bestehendes Oel (2).

6. Bei der Oxydation der Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$, durch verdünnte Salpetersäure, z. B. $CH_3COCH_2CH_2CO_2H + O_4 = CO_2H \cdot CH_2CH_2CO_2H + CO_2 + H_2O$.

Ber. 22, pag. 3294. 37) JACKSON, Americ. Chem. Journ. 12, pag. 307. 38) MASSOL, Compt. rend. 112, pag. 734. 39) TANATAR, J. d. russ. phys.-chem. Ges. 1890, pag. 32—39; 39—44; Ber. 23, pag. 194, Ref. 40) VICTOR AUGER, Ann. chim. phys. (6) 22, pag. 289 ff. 41) BÉHAL u. AUGER, Compt. rend. 110, pag. 194. 42) GUTHZEIT u. DRESSEL, Ber. 22, pag. 1413. 43) PINNER, Ber. 23, pag. 2955. 44) PINNER, Ber. 23, pag. 162. 45) PAAL u. HOFFMANN, Ber. 23, pag. 1497. 46) C. HELL u JORDANOFF, Ber. 24, pag. 990. 47) CARL HELL u. SADOMSKY, Ber. 24, pag. 2780. 48) cf. GUTHZEIT, Ann. Chem. 206, pag. 357 u. KRAFFT, Ber. 17, pag. 1630. 49) R. MEYER, Ber. 24, pag. 1241. 50) v. PECHMANN, Ber. 24, pag. 866. 51) E. FISCHER u. FRANCIS PASSMORE, Ber. 22, pag. 2734. 52) BURMEISTER u. MICHAELIS, Ber. 24, pag. 1800. 53) J. STIEGLITZ, Ber. 24, pag. 115 Ref., Americ. chim. Journ. 13, pag. 38. 54) C. LORING u. JACKSON, Ber. 22, pag. 1232. 55) J. HAUSMANN, Ber. 22, pag. 2020. 56) O. POPPE, Ber. 23, pag. 108. 56a) PERKIN, Chem. Soc. Journ. 53, pag. 16; BAEYER u. PERKIN, Ber. 17, pag. 452. 56b) KIPPING, Ber. 21, pag. 31. 57) O. WIDMANN, Ber. 22, pag. 2266. 58) C. A. BISCHOFF u. A. v. KUHLBERG, Ber. 23, pag. 1943; BISCHOFF, Ber. 24, pag. 1063. 58a) PERKIN, Chem. Soc. Journ. 47, pag. 821. 58b) BISCHOFF u. SIEBERT, Ann. Chem. 239, pag. 97; THOMAS, Rec. trav. chim. 6, pag. 88. 58c) SELLMANN u. SCHLEICH, Ber. 20, pag. 439. 59) HUGO WINZER, Ann. Chem. 257, pag. 298. 60) BRUNNER u. CHUARD, Ber. 19, pag. 595. 61) SCHMIEDER, Arch. Pharm. (3) 24, pag. 641. 62) HILGER u. GROSS, Landw. Versuchsst. 33, pag. 170. 63) B. FROST u. FITTIG, Ann. Chem. 226, pag. 363. 64) CH. E. GUIGNET, Compt. rend. 101,

7. Beim Zerlegen der zweibasischen Ketonsäureester, $C_nH_{2n-4}O_5$, durch sehr concentrirte Kalilauge z. B. $C_2H_3O - \begin{array}{l} CH - CH(CH_3) - CO_2 - C_2H_5 \\ | \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$ $+ KOH = CO_2K - CH_2 - CH(CH_3) - CO_2K + C_2H_3KO_2 + C_2H_6O$.

8. Durch Erhitzen von drei- und vieratomigen Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$, $C_nH_{2n-2}O_6$ mit Jodwasserstoffsäure z. B. $OH \cdot CH(CO_2H) - CH_2 - CO_2H + 2HJ = CO_2H - CH_2 - CH_2 - CO_2H + H_2O + J_2$.

9. Durch Einführung von Alkoholradikalen C_nH_{2n+1} in Malonsäure; die Ester dieser Säure entwickeln mit Natrium Wasserstoff und liefern ein Natriumderivat, in welchem durch Behandeln mit Alkyljodiden das Natrium gegen Alkyl ausgetauscht werden kann z. B.

1. $CH_2(CO_2C_2H_5)_2 + Na = H + CHNa(CO_2C_2H_5)_2$,
2. $CHNa(CO_2C_2H_5)_2 + C_2H_5J = CH(C_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2 + NaJ$.

Die den Säuren entsprechenden Anhydride werden am besten dargestellt durch Behandeln der Säuren mit Acetylchlorid oder ihrer Chloride mit wasserfreier Oxalsäure (3): $C_4H_4O_2 \cdot Cl_2 + C_2H_2O_4 = C_4H_4O_3 + 2HCl + CO + CO_2$.

Die Trennung der Anhydride von Hydrat geschieht durch Chloroform, worin nur die ersteren sich lösen.

Oxalsäure, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ (s. d. Handwörterb. Bd VIII, pag. 386) (4, 5).

Oxalylchlorid, $\begin{array}{l} COCl \\ | \\ COCl \end{array}$ (FAUCONNIER, Compt. rend. 114, pag. 122), entsteht durch Erhitzen von 1 Mol. Oxalsäureäther mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid im Oelbade auf 150—155°. — Farblose Flüssigkeit, die von Phosphoroxychlorid nicht zu befreien war; Siedep. ca. 70°; wird von Wasser und Alkoholen lebhaft zersetzt.

Oxalsäureester, $(COOC_2H_5)_2$ (9), vereinigt sich mit Benzylcyanid unter dem Einfluss von Natrium oder Natriumalkoholat zu Phenylcyanbrenztraubensäureester, $C_6H_5CH(CN) - CO - CO_2C_2H_5$ (Schmp. 129—130°) (6); aus Oxaläther, Pyrrylmethylketon und Natriumäthylat entstehen Pyrroylbrenztraubensäureäthylester und Pyrroylbrenztraubensäureanhydrid (7); Acetothiënon bildet unter denselben Bedingungen

---

pag. 631. 65) O. LOEW, Journ. pr. Chem. (2) 31, pag. 129. 66) NOERDLINGER, Ber. 19, pag. 1893. 67) EINHORN, Ber. 21, pag. 50. 68) TANATAR u. TSCHELEBIJEW, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1890 (1) 548, Ber. 24, pag. 271 Ref. 69) A. FITZ, Ber. 17, pag. 1188. 70) G. VANDEVELDE, Ztg. physiol. Chem. 8, pag. 367. 71) STOHMANN, v. RECHENBERG, H. WILSING u. P. RODATZ, Landw. Jahrb. 1884, pag. 549. 72) STOHMANN, Journ. pr. Chem. (2) 31, pag. 273; cf. LONGUININE, Compt. rend. 107, pag. 597. 73) OSTWALD, Journ. pr. Chem. (2) 30, pag. 93 u. 225. 74) H. HESS, Jnaug.-Diss. Erlangen 1888, Ber. 21, pag. 565 Ref. 75) P. N. FRANCHIMONT, Rec. trav. chim. Pays.-Bas. 3, pag. 422. 76) HANRIOT, Compt. rend. 101, pag. 1156. 77) FITTIG u. v. EYNERN, Ber. 18, pag. 3410; FITTIG, Ann. Chem. 250, pag. 166. 78) SCHNEEGANS, Ann. Chem. 227, pag. 79. 79) FITTIG u. PARKER, Ber. 23, pag. 1535. 80) A. MASON, Chem. Soc. 1889, pag. 10. 81) VOLHARD, Ann. Chem. 253, pag. 206 ff. 82) FITTIG u. SCHLOESSER, Ber. 21, pag. 2133. 83) CHASTAING u. BARILLOT, Compt. rend. 105, pag. 941. 84) J. F. HEYMANS, Arch. f. Physiol. 1889, pag. 168. 85) H. ALT u. JUL. SCHULZE, Ber. 22, pag. 3259. 86) F. MUSSET, Ztg. anal. Chem. 1885, pag. 279. 87) MICZINSKI, Mon. f. Chem. 7, pag. 255. 88) G. WISBAR, Ann. Chem. 262, pag. 219 ff. 89) K. HAUSHOFER, Ztg. Kryst. 9, pag. 525. 90) P. F. CLEVE, Chem. News 51, pag. 145; Bull. Soc. chim. (2) 43, pag. 162. 91) LACHOWICZ, Ber. 18, pag. 2990. 92) VOLHARD u. ERDMANN, Ber. 18, pag. 454. 93) D. P. 51983 vom 15. Dez. 1888 Kl. 22. 94) ERDMANN u. R. KIRCHHOFF, Ann. Chem. 247, pag. 366. 94a) IGNAZ FRAENKEL, Ann. Chem. 255, pag. 18. 95) WILLIAM ORREN EMERY, Ber. 22, pag. 3184. 96) AUGER, Bull. Soc.

Acetothiënonoxalester, $C_4H_3S \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$, grosse, gelbe Krystalle (aus Petroläther) vom Schmp. 42°. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu der Verbindung $C_{10}H_9NO_3S$, farblose Nadeln vom Schmp. 48° (8). Wird durch Schwefelsäure leicht zur Acetothiënonoxalsäure verseift, die in gelben Nädelchen krystallisirt und bei 180° unter Gasentwicklung schmilzt (19).

Dichlorglycolsäuremethylester, $CH_3COO \cdot CCl_2OCH_3$, entsteht aus Phosphorpentachlorid und Oxalsäuremethylester (28). — Oel; siedet fast unzersetzt bei 179—181° resp. unter 12 Millim. Druck bei 72°. Spec. Gew. 1·35911 bei 20°. Wenn man berechnete Mengen des Esters, sowie von Aethylalkohol und Natrium in wasserfreiem Aether zusammenbringt, so entsteht der gemischte Ester $C(OC_2H_5)_2(OCH_3) \cdot COOCH_3$ vom Siedep. 90—92° bei 13 Millim. Druck; war dagegen Aethylalkohol im Ueberschuss, so entsteht der Ester $C_2O_2(OC_2H_5)_3$ (OCH_3) vom Siedep. 94·5—96·5° unter 12 Millim. Druck. Geht durch wasserfreie Oxalsäure in den Oxalsäuremethylester über. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck bildet sich

Methyloxalsäurechlorid, $ClCO \cdot COOCH_3$. Flüssig. Siedep. 118—120°. Spec. Gew. 1·33163.

Dichlorglycolsäureäthylester, $C_2H_5 \cdot COO \cdot CCl_2OC_2H_5$, siedet unter einem Druck von 10 Millim. bei 83—85°. Spec. Gew. = 1·231545. Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck über in

Aethyloxalsäurechlorid, $ClCOCOOC_2H_5$. Siedep. 135—136°. Spec. Gew. = 1·22234.

Dichlorglycolsäure-n-propylester, $C_3H_3COO \cdot CCl_2OC_3H_7$, siedet bei 107° unter 10 Millim. Druck und hat die Dichte 1·152255. Bei Atmosphärendruck destillirt, bildet er

n-Propyloxalsäurechlorid, $ClCO \cdot COOC_3H_7$, vom Siedep. 153—154° und der Dichte 1·66965.

Dichlorglycolsäure-i-butylester, $C_4H_9 \cdot COO \cdot CCl_2 \cdot OC_4H_9$. Siedepunkt 128° bei 14 Millim. Druck. Spec. Gew. 1·09482.

i-Butyloxalsäurechlorid, $ClCO \cdot COOC_4H_9$, siedet bei 163—165°. Spec. Gew. 1·11532.

---

chim. 49 (1), pag. 323 u. 345. 97) cf. NOELLING u. COHN, Ber. 19, pag. 146. 98) E. KAUDER, Journ. pr. Chem. (2) 31, pag. 1. 99) BISCHOFF u. NASTVOGEL, Ber. 23, pag. 2057. 100) BERTHELOT u. FOGH, Compt. rend. 111, pag. 144. 101) FORCRAND, Compt. rend. 100, pag. 60. 102) A. P. N. FRANCHIMONT, Rec. trav. chim. Pays-Bas. 4, pag. 193; J. B. 1885, pag. 1315. 103) HOOGEWERFF u. VAN DORP, Rec. trav. chim. 9, pag. 33—69, Ber. 23, pag. 503 Ref. 104) TEUCHERT, Ann. Chem. 134, pag. 139; Ann. Chem. 134, pag. 147. 105) SERDA u. WIEDEMANN, Ber. 23, pag. 3284. 106) L. WOLFF, Ann. Chem. 260, pag. 114. 107) RENÉ DROUIN, Compt. rend. 108, pag. 675. 108) A. PINTTI, Gazz. chim. ital. 20, pag. 402; Ber. 23, pag. 560 Ref. 109) P. GRIESS, Ber. 18, pag. 2408. 110) MAUTHNER u. SUIDA, Mon. Chem. 7, pag. 230. 111) PIUTTI, Gazz. chim. ital. 16, pag. 153; Jahresb. 1886, pag. 1346. 112) RUBZOW, Ber. 18, pag. 609. 113) LADENBURG, Ber. 20, pag. 2215. 114) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. 19, pag. 3027. 115) BENDER, Ber. 19, pag. 2272. 116) F. MOINE, Ann. chim. farm. (4) 4, pag. 201; Jahresb. f. 1886, pag. 558. 117) PINNER, Ber. 23, pag. 2931. 118) A. PIUTTI, Gazz. chim. ital. 14, pag. 467; Jahresber. für 1884, pag. 140. 119) G. PELLIZZARI, Gazz. chim. ital. 14, pag. 478; Jahresb. 1884, pag. 1203. 120) EBERT, Ann. Chem. 229, pag. 76. 121) Ber. 24, pag. 1205. 122) PIUTTI, Gazz. chim. ital. 20, pag. 405; Ber. 24, pag. 2288. 123) V. AUGER, Ann. chim. phys. (6) 22, pag. 289 ff. 124) HÖTTE, Journ. pr. Chem. (2) 33, pag. 99. 125) HÖTTE, Journ. pr. Chem. 35, pag. 265 ff. 126) FREUND u. GOLDSMITH, Ber. 21, pag. 2462. 127) ALBERT HALLER u. BARTHE, Compt. rend. 106, pag. 1413. 128) L. BARTHE, Compt.

Dichlorglycolsäureamylester, $C_5H_{11}CO_2 \cdot CCl_2OC_5H_{11}$, siedet unter 14 Millim. Druck bei 157°. Spec. Gew. 1·080435.

Amyloxalsäurechlorid, $ClCO \cdot COOC_5H_{11}$, hat den Siedep. 183—185° und die Dichte 1·093115.

Werden die Dichlorglycolsäureester mit Natriumalkoholaten behandelt, so entstehen Halborthoxalester, $RCO_2 \cdot C(OR)_3$, die durch Phosphorpentachlorid in die entsprechenden Oxalester umgewandelt werden (28).

Tetramethylester, $(CH_3)CO_2 \cdot C(OCH_3)_3$, siedet unter 12 Millim. Druck bei 76°. Spec. Gew. = 1·13116.

Tetraäthylester, $C_2H_5CO_2 \cdot C(OC_2H_5)_3$. Siedp. 98° bei 12 Millm. Druck. Spec. Gew. = 1·001955.

Tetra-n-Propylester, $C_3H_7 \cdot CO_2 \cdot C(OC_3H_7)_3$. Siedep. 256—257° resp. bei 12 Millim. Druck 129—130°. Spec. Gew. 0·95657.

Tetra-i-butylester, $C_4H_9 \cdot CO_2 \cdot C(OC_4H_9)_3$, siedet bei 146° unter 10 Millim. Druck. Spec. Gew. = 0·92083.

Tetraamylester, $C_5H_{11} \cdot CO_2 \cdot C(OC_5H_{11})_3$. Siedep. 190° bei 14 Millim. Druck. Spec. Gew. 0·91405.

Oxalessigester, $COOC_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ (s. d. Hdwb. Art. »Ketonsäuren«), entsteht durch Condensation von Oxalsäureester und Essigäther mittelst Natrium oder Natriumäthylat (Ber. 20, pag. 3392). Verbindet sich mit Anilin bei gewöhnlicher Temperatur zu Aniloxalessigester, $C_{14}H_{17}NO_4$, bei 130—150° zu Phenylamidomaleïnsäureanil, $C_{16}H_{12}N_2O_2$ (Ber. 22, pag. 3349); mit Phenylhydrazin entsteht das Hydrazon, $C_{14}H_{18}N_2O_4$, vom Schmp. 76—78° (durch Hydroxylamin wird das Oxim als farbloses Oel gewonnen, das durch Natriumamalgam in Asparaginsäure (s. u.) übergeht (s. a. Ber. 22, pag. 2929); verbindet sich mit Brom zu Monobromoxalessigester, $COOC_2H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$ — eine farblose, stechend riechende, die Schleimhäute stark reizende Flüssigkeit, die bei 8—12 Millim. Druck bei 144—147° siedet — und zu Dibromoxalessigester, $CO_2C_2H_5 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CO_2C_2H_5$, einer farblosen, öligen Flüssigkeit, vom Siedep. 165—168° unter 20 Millim. Druck. Wird leicht gespalten; Ammoniak

---

rend. 3, pag. 343. 128a) BARTHE, Compt. rend. 112, pag. 1013. 129) BARTHE, Compt. rend. 108, pag. 297. 130) ZELINSKY, Ber. 21, pag. 3162. 131) L. BARTHE, Compt. rend. 108, pag. 816. 132) HELL, Ber. 14, pag. 891. 133) VOLHARD, Ann. Chem. 242, pag. 141, 134) AUWERS u. IMHÄUSER, Ber. 24, pag. 2233. 135) KÖRNER u. MENOZZI, Gazz. chim. ital. 17, pag. 171; Ber. 20, pag. 511 Ref. 136) GORODETZKI u. CARL HELL, Ber. 21, pag. 1731. 137) GORODETZKI u. HELL, Ber. 21, pag. 1801. 138) E. MULDER u. C. WELLEMANN, Rec. trav. chim. 7, pag. 334; Ber. 22, pag. 295 Ref. 139) G. FORSSELL, Ber. 24, pag. 1848. 140) ANSCHÜTZ u. BENNERT, Ann. Chem. 254, pag. 155. 140) TH. MULLER, Compt. rend. 112. pag. 1139. 141) J. TAFEL, Ber. 20, pag. 247. 142) PIUTTI, Gazz. chim. ital. 14, pag. 474. 143) R. KUSSEROW, Ann. Chem. 252, pag. 158. 144) GORODETZKY u. HELL, Ber. 21, pag. 1795, 145) CURTIUS u. KOCH, Ber. 18, pag. 1294. 146) TH. CURTIUS, Habilitationsschrift, Erlangen 1886. 147) CURTIUS u. KOCH, Ber. 19, pag. 2460. 148) CURTIUS, Ber. 18, pag. 1302. 149) LOSSEN u. KÖHLER, Ann. Chem. 262, pag. 196 ff. 150) DAVIDOFF, Ber. 19, pag. 409. 151) LONGUININE, Compt. rend. 99, pag. 1118. 152) A. GEUTHER, Ann. Chem. 226, pag. 223. 153) ARTH, Ann. chim. phys. (6) 7, pag. 433. 154) HERRMANN, Ann. Chem. 211, pag. 321. 155) A. BAEYER u. W. A. NOYES, Ber. 22, pag. 2168. 156) A. BAEYER, Ber. 19, pag. 1797. 157) A. BAEYER, Ber. 19, pag. 432. 158) HERRMANN, Ber. 19, pag. 702 u. 1174. 159) LÜDECKE, Ztg. Kryst. 12, pag. 297 (Ausz.). 160) EBERT, Ann. Chem. 229, pag. 45. 161) cf. GEUTHER, Ann. Chem. 244, pag. 190; HANTZSCH u. HERRMANN, Ber. 21, pag. 1084; Ber. 20, pag. 2801. 162) F. HERRMANN,

erzeugt Oxamid und Dibromacetamid; Phenylhydrazin Oxalsäurediphenylhydrazid (10). Natriumamalgam reducirt zu inactiver Aepfelsäure (Ber. 24, pag. 3416).

Mit Phenylacetamidin vereinigt sich der Oxalessigester zu Benzyloxypyrimidincarbonsäure, $C_{12}H_{10}N_2O_3$ (11), mit Benzamidin zu Phenyloxypyrimidincarbonsäure, $C_{11}H_8N_2O_3$, und

Aethoxalylacetylbenzamidin,

$$C_{13}H_{14}N_2O_4 = C_6H_5\cdot C\begin{matrix}\diagup NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot COOC_2H_5 \\ \diagdown NH\end{matrix},$$

glänzende, kurze Prismen, die bei 180° unter Zersetzung schmelzen (11). Wird durch Alkalien leicht verseift.

In derselben Weise bildet sich beim Stehenlassen von Oxalessigäther, Aethoxybenzamidin und Natronlauge zunächst das Amidinsalz der Aethoxyphenyloxypyrimidincarbonsäure, $C_{22}H_{24}N_4O_5$, — glänzende, weisse Säulen, die bei 280° unter Zersetzung schmelzen — das durch Alkalien leicht in die Säure übergeht (12).

Methyloxalessigester, $COOC_2H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)COOC_2H_5$; Oel, Siedep. 137--138° unter 20 Millim. Druck (Ber. 20, pag. 3395). Geht durch Natriumamalgam in β-Methyläpfelsäure über (Ber. 25, pag. 196).

Aethyloxalessigester, $C_{10}H_{16}O_5$; Siedep. 136—138° unter 20 Millim. Druck (Ann. Chem. 246, pag. 329).

Phenyloxalessigester, $COOC_2H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)COOC_2H_5$; nicht destillirbares, dickes Oel (Ber. 20, pag. 592).

Aethoxyloxalessigester (13), $C_{10}H_{16}O_6 = COOC_2H_5\cdot CO\cdot CH(OC_2H_5)\cdot COOC_2H_5$, entsteht durch Vereinigung von Oxalester und Aethylglycolsäureester nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2\cdot OC_2H_5 \\ | \\ COO\cdot C_2H_5\end{matrix} + NaOC_2H_5 = \begin{matrix}CO\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CNa(OC_2H_5)\cdot COOC_2H_5\end{matrix} + 2C_2H_5OH.$$

Darstellung. Aus 9 Grm. Natrium wird trockenes Aethylat bereitet, mit Aether übergossen und durch etwa 70 Grm. Oxaläther unter Umschütteln in Lösung gebracht. Hierauf werden 51 Grm. Aethylglycolsäureester hinzugefügt und mehrere Tage stehen gelassen. Man schüttelt die Flüssigkeit dann mit so viel Wasser, dass sich die wässrige von der ätherischen

Ber. 19, pag. 2235. 163) JEANRENAUD, Ber. 22, pag. 1282. 164) PINNER, Ber. 22, pag. 2625. 165) LEVY u. ANDREOCCI, Ber. 21, pag. 1463 u. 1559. 166) LEWY u. CURCHOD, Ber. 22, pag. 2106. 167) HERRMANN, Ann. Chem. 211, pag. 328; cf. A. BAEYER, Ann. Chem. 245, pag. 103. 168) GOLDSCHMIDT u. MEISSLER, Ber. 23, pag. 258. 169) KNORR, Ber. 17, pag. 546, 170) KNORR u. BÜLOW, Ber. 17, pag. 2053. 171) BAEYER, JAY u. JACKSON, Ber. 24, pag. 2690. 172) BAEYER u. v. BRÜNING, Ber. 24, pag. 2692. 173) KNORR, Ber. 17, pag. 540. 174) HERRMANN, Ber. 19, pag. 2234. 175) HANTZSCH u. LÖWY, Ber. 19, pag. 27. 176) K. LÖWY Ber. 19, pag. 2385. 177) HANTZSCH u. A. ZECKENDORF, Ber. 20, pag. 1308 u. 2796. 178) M. BÖNIGER, Ber. 21, pag. 1758. 179) BISCHOFF, Ber. 24, pag. 1074 u. 1085; BISCHOFF u. VOIT, Ber. 23, pag. 644; BISCHOFF, Ber. 23, pag. 620 u. 631. 180) BISCHOFF u. WALDEN, Ber. 22, pag. 1819; 23, pag. 1951. 181) BISCHOFF u. MINTZ, Ber. 23, pag. 656. 182) STOHMANN, KLEBER u. LANGBEIN, Journ. pr. Chem. N. F. 40, pag. 128 ff. 183) BISCHOFF, Ber. 20, pag. 2988; Ber. 21, pag. 1064; Ber. 22, pag. 3179. 184) BISCHOFF u. KUHLBERG, Ber. 23, pag. 634. 185) ZELINSKI, Ber. 21, pag. 3167. 186) BISCHOFF u. VOIT, Ber. 22, pag. 389. 187) C. HELL u. ROTHBERG, Ber. 22, pag. 62. 188) BISCHOFF u. VOIT, Ber. 23, pag. 639. 189) OTTO u. ADALB. RÖSSING, Ber. 20, pag. 2734. 190) RACH, Ann. Chem. 234, pag. 35; BISCHOFF u. RACH, Ann. Chem. 234, pag. 54. 191) ROSER, Ber. 15, pag. 2012; WEIDEL u. BRIX, Sitzungsber. d. K. K. Akad. d. Wiss. zu Wien 1882, pag. 337; E. v. MEYER, Journ. pr. Chem. (2) 26, pag. 337; OTTO u. BECKURTS, Ber. 18, pag. 838. 192) VATER, Ber. 20, pag. 2743.

Schicht trennen lässt. Die erstere lässt beim Ansäuern den Aethoxyloxalessigester fallen. Man schüttle mehrfach mit Aether aus. Ausbeute an Rohester ca. 50 Grm.

Der Ester stellt ein farbloses, etwas dickliches Oel dar, das unter 17 Millim. Druck bei ca. 155—156° siedet. Es ist schwer in Wasser, dagegen in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löslich. Mit Eisenchlorid färbt sich die alkoholische Lösung tief violett; essigsaures Kupfer giebt einen blaugrünen Niederschlag. Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

Oxaminsäure, $C_2O_2<^{NH_2}_{OH}$, wird, neben Oxamid, $C_2O_2(NH_2)_2$, leicht beim Kochen von Oxamäthan $C_2O_2<^{NH_2}_{OC_2H_5}$ in Wasser mit Ammoniak (14) gewonnen; sie bildet sich aus Oxamäthan auch im Thierkörper und wird mit dem Harn ausgeschieden (14); ferner lässt sie sich, neben Oxamid, gewinnen durch Eintragen von Ammoniumoxalat in geschmolzenes Ammoniumnitrat und 4stündiges Erhitzen der Masse auf 170—175° (15). — Sie schmilzt bei 210° (14).

Oxanilsäure, $C_2O_2<^{NHC_6H_5}_{OH}$.

Darstellung (16). 20 Grm. Anilin und 25 Grm. wasserfreie Oxalsäure werden in einem Kolben im Oelbade erhitzt. Die Wasserabspaltung beginnt bald und ist bei 130—140° sehr lebhaft; wenn die Temperatur innegehalten wird, ist die Umsetzung in einer Stunde beendet. Das Produkt wird nach dem Erkalten pulverisirt und in 300—400 Cbcm. Wasser auf einmal unter Kochen gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das saure Anilinsalz der Oxanilsäure in grossen, schwach gelb gefärbten Blättern ab, die nach dem Filtriren und Waschen mit kaltem Wasser fast frei von Oxalsäure sind. Aus 20 Grm. Anilin erhält man 24 Grm. trockenes Salz. Zur Abscheidung der freien Säure erhitzt man eine Mischung von 100 Cbcm. verdünnter Schwefelsäure (1:4; spec. Gew. 1·2) und 400 Cbcm. Wasser zum Kochen und trägt 50 Grm. des Anilinsalzes allmählich ein. Nach dem Erkalten schüttelt man mit Aether aus und krystallisirt nach Abdestilliren des letzteren den Rückstand aus Wasser um.

Die Salze der Oxanilsäure werden durch Fällen der in Wasser gelösten Säure mit einem Metallsalze gewonnen; so entstehen:

Das Silbersalz, $C_8H_6NO_3Ag$;

das saure Kaliumsalz, $C_{16}H_{13}N_2O_6K + H_2O$, aus Säure und Kaliumnitrat; lange, platte, in Wasser schwer lösliche Prismen;

---

193) Zelinsky u. Krapivin, Ber. 22, pag. 647. 194) Bischoff u. Voit, Ber. 23, pag. 389 u. 640. 195) Auwres, Ber. 24, pag. 1783. 196) Otto u. Holst, Journ. pr. Chem. 41, pag. 460. 197) Tanatar u. Tschelebijew, Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. 1890 (1) 548; Ber. 24, pag. 271 Ref. 198) Pinner, Ber. 15, pag. 583. 199) Leuckart, Ber. 18, pag. 2350. 200) Barnstein, Ann. Chem. 242, pag. 126. 201) Bischoff u. Kuhlberg, Ber. 23, pag. 636. 202) Bischoff u. Kuhlberg, Ber. 23, pag. 1948. 203) Lewy u. Engländer, Ann. Chem. 142, pag. 189. 204) Hell u. Rothberg, Ber. 22, pag. 1740. 205) Bischoff u. Mintz, Ber. 23, pag. 657. 206) Bischoff u. Mintz, Ber. 23, pag. 647. 207) Bischoff, Ber. 24, pag. 1046. 208) Zelinsky u. Besredke, Ber. 24, pag. 472. 209) Auwers u. Köbner, Ber. 24, pag. 1923. 210) Hell, Ber. 10, pag. 2229. 211) R. Auwers u. v. Meyer, Ber. 22, pag. 2011; 23, pag. 293. 212) Auwers u. Gardner, Ber. 23, pag. 3622. 213) Georg Polko, Ann. Chem. 242, pag. 113. 214) Bischoff u. Walden, Ber. 22, pag. 1818; Bischoff u. Kuhlberg, Ber. 23, pag. 636. 215) Bischoff u. Mintz, Ber. 23, pag. 650. 216) Huggenberg, Ber. 11, pag. 1246. 217) Weidel, Mon. Chem. 11, pag. 501. 218) Hell u. Mühlhausen, Ber. 13, pag. 475 u. 479. 219) E. v. Hjelt, Ber. 20, pag. 3078. 220) Bischoff u. Hjelt, Ber. 21, pag. 2093, 2097 u. 2102. 221) Carl Hell, Ber. 22, pag. 67. 222) Bischoff u. Mintz, Ber. 23, pag. 651. 223) R. Otto, Ann. Chem. 239, pag. 279. 224) Hell, Ber. 6, pag. 30. 225) Nicolas Lopatine, Compt. rend. 105, pag. 230. 226) Bischoff u. Mintz, Ber. 23, pag. 647. 227) Bischoff u. Walden, Ber. 22, pag. 1817 u. 23, pag. 1951 u. 657. 228) Zelinsky, Journ. d. russ. chem. Ges. 21,

das saure Ammoniumsalz, aus der Säure und Salmiaklösung; bildet wasserhelle Prismen;

das saure Natriumsalz, $C_{16}H_{13}N_2O_6Na + 3H_2O$, bildet glänzende Krystallblätter, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Zersetzt sich bei 100°.

Oxanylchlorid, $C_6H_5NHCO \cdot COCl$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxanilsäure.

Darstellung. 15 Grm. bei 100° getrocknete und gepulverte Säure werden mit 19 Grm. Pentachlorid in einem kleinen Kolben vermischt, und das Gefäss ca. 2 Minuten im kochenden Wasserbade gehalten. Nach kurzer Zeit ist die lebhafte Reaction zu Ende. Man löst unter Erwärmen in Petroläther und läst über Kalk verdunsten.

Das Oxanylchlorid bildet grosse, glasglänzende Blätter oder platte Prismen, die bei 82·5° schmelzen. Beim Behandeln mit alkoholischer Anilinlösung entsteht Oxanilid; durch viel Wasser wird es in Oxanilsäure verwandelt, während durch wenig Wasser fast nur Oxanilid entsteht. Bei der Destillation entsteht in reichlicher Menge Carbanil (ca. 75 %).

Phenyloxaminsäurealkylester, $R \cdot CO_2 \cdot CONHC_6H_5$, werden aus Anilin und den neutralen Oxalestern gewonnen (28).

Methylester, $CH_3 \cdot COO \cdot CO \cdot NHC_6H_5$, bildet Tafeln und Nadeln vom Schmp. 114°.

n-Propylester, $n\text{-}C_3H_7 \cdot COO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 92°.

i-Propylester, $i\text{-}C_3H_7 \cdot COO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Nadeln. Siedep. 52°.

i-Butylester, $C_4H_9 \cdot COO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Blättchen vom Schmp. 85°.

Amylester, $C_5H_{11} \cdot COO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Nädelchen vom Schmp. 50°.

Aethoxalacetanilid, $C_{12}H_{13}NO_4 = \begin{matrix} CO \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot CO \cdot NHC_6H_5 \end{matrix}$, entsteht durch Zersetzen der Natriumverbindung (s. o.) mit verdünnter Schwefelsäure.

Darstellung. Die Natriumverbindung wird in sehr kleinen Portionen (0·3—0·5 Grm.) einzeln und sehr rasch durch kurzes Aufkochen in je 2—3 Cbcm. Wasser gelöst, sofort mit Eiswasser abgekühlt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; es scheidet sich ein Oel aus, das durch Schütteln zum Erstarren gebracht und filtrirt wird. Sehr rasches Arbeiten ist zum Gelingen der Operation erforderlich.

---

pag. 385. 229) BISCHOFF, Ber. 24, pag. 1068. 230) BISCHOFF u. MINTZ, Ber. 23, pag. 3410. 231) BISCHOFF, Ber. 24, pag. 1050 u. 1056. 232) HJELT, Ber. 22, pag. 2906. 233) RÜGHEIMER, Ber. 14, pag. 428. 233a) HELL u. MAYER, Ber. 22, pag. 48; HELL u. ROTHBERG, Ber. 22, pag. 60. 234) SPIEGEL, Ann. Chem. 219, pag. 32. 235) FRANCHIMONT, Ber. 5, pag. 1048. 236) REIMER, Ber. 14, pag. 1802. 237) TILLMANNS, Ann. Chem. 258, pag. 87. 238) ANSCHÜTZ u. BENDIA, Ann. Chem. 259, pag. 61. 239) W. ROSER, Ann. Chem. 247, pag. 152. 240) OSSIPOFF, Compt. rend. 109, pag. 223. 241) BISCHOFF u. KUHLBERG, Ber. 23, pag. 1945. 242) BISCHOFF u. WALDEN, Ber. 23, pag. 1952. 243) ZELINSKY u. BUCHSTAB, Ber. 24, pag. 1876. 244) AUWERS u. V. MEYER, Ber. 22, pag. 1227. 245) NEURE, Ann. Chem. 250, pag. 148. 246) ANSCHÜTZ u. RÖMIG, Ann. Chem. 233, pag. 349. 247) BICKEL, Ber. 22, pag. 1538. 248) EMERY, Ann. Chem. 260, pag. 137. 249) PINNER, Ber. 22, pag. 2618. 250) L. KNORR, Ber. 22, pag. 170. 251) L. KNORR, Ann. Chem. 236, pag. 290. 252) W. WISLICENUS, Ber. 22, pag. 885. 253) FRANCHIMONT u. KLOBBIE, Rec. trav. chim. 8, pag. 283. 254) TANATAR, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1889, pag. 558; Ber. 23, pag. 114 Ref. 255) DEMUTH u. V. MEYER, Ber. 21, pag. 264. 256) FRANCHIMONT u. KLOBBIE, Rec. trav. chim. 7, pag. 12. 257) KÖRNER u. MENOZZI, Gazz. chim. ital. 1887, pag. 104; Ber. 20, pag. 507, Ref. 258) KÖRNER u. MENOZZI, Gazz. chim. ital. 17 (1887), pag. 425; Ber. 21, pag. 246 Ref. 259) DITTRICH u. PAAL, Ber. 21, pag. 3454. 260) R. SEIFERT, Journ. pr. Chem. (2) 31, pag. 462. 261) ZANETTI, Gazz. chim. ital. 19, pag. 115; Ber. 22, pag. 554 Ref. 262) V. AUGER, Ann. chim. phys. (6) 22, pag. 289.

Es bildet sternförmig gruppirte, weisse Nädelchen (aus Ligroïn), die bei 87 bis 88° schmelzen; beim Erhitzen über 130° tritt unter Gasentbindung Rothfärbung ein. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Alkalien. Beim Erhitzen mit Alkali entsteht Anilin und Oxalsäure (17).

Die Natriumverbindung, $C_{12}H_{12}NO_4Na = \begin{matrix} CO \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH \cdot Na \cdot CO \cdot NHC_6H_5 \end{matrix}$, wird aus alkoholfreiem Natriumäthylat, Oxaläther und Acetanilid bereitet.

Darstellung. Aus 15 Grm. Natrium wird alkoholfreies Aethylat bereitet, dieses mit ziemlich viel Benzol übergossen und durch Schütteln mit 100 Grm. Oxaläther allmählich in Lösung gebracht, worauf eine Benzollösung von 88 Grm. Acetanilid zugefügt wird. Nach einigen Tagen scheidet sich das Natriumsalz aus.

Aus der hiervon abgegossenen Benzollösung wird durch Schütteln mit sehr wenig Wasser eine Natriumverbindung, $C_{10}H_6NO_2Na$ (Natrium-Oxalessigsäureanil?), ausgeschieden.

Sie bildet sternförmig gruppirte, farblose, langgestreckte Täfelchen; beim Stehen mit verdünnten Säuren bildet sich Xanthoxalanil, rhombische, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche, sehr beständige Blättchen.

Aethoxalacet-p-toluidid, $C_{13}H_{15}O_4N = \begin{matrix} CO \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$ (17), bildet schwach gelbliche, glänzende Blättchen (aus Benzol) vom Schmp. 134 bis 135°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine prachtvoll rothviolette Färbung. Bei längerer Berührung mit Säuren entsteht

Xanthoxaltoluidid in mikroskopischen Plättchen vom Schmp. 259°.

Aethoxal-äthylacetanilid, $C_{14}H_{17}NO_4 = \begin{matrix} CO \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5 \end{matrix}$, wird aus der Kupferverbindung durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden und mit Aether ausgeschüttelt. — Es bildet grosse, glänzende, schiefe Prismen vom Schmp. 67—69°. Unlöslich in Wasser und verdünnter Natronlauge. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelroth.

---

263) A. REISSERT, Ber. 21, pag. 1371 u. 1942. 264) R. ANSCHÜTZ, Ber. 21, pag. 3252 u. 22, pag. 731; Ann. Chem. 246, pag. 115. 265) LIPPMANN, Ber. 17, pag. 2835. 266) SCHULZE, Ztg. phys. Chem. 9, pag. 63. 267) E. SCHULZE, Journ. pr. Chem. (2) 32, pag. 433. 268) SCHULZE u. BOSSHARD, Ztg. phys. Chem. 9, pag. 420. 269) HUNGERBÜHLER, Landw. Versuchsst. 32. pag. 381. 270) CURTIUS u. KOCH, Ber. 19, pag. 2460. 271) KÖRNER u. MENOZZI, Gazz. chim. ital. 17, pag. 226; Ber. 21, pag. 86 Ref. 272) PIUTTI, Atti. d. R. Acc. d. Lincei 1887, II Sem., pag. 300. 273) SCHIFF, Ber. 17, pag. 2929. 274) MICHAEL u. WING, Am. chem. Journ. 7, pag. 278; Ber. 17, pag. 2984. 275) CURTIUS, Ber. 17, pag. 953. 276) ENGEL, Compt. rend. 104, pag. 1805 u. 106, pag. 1734. 277) HEDIN, Ber. 23, pag. 3196. 278) DEGENER, chem. Centralbl. 1885, pag. 561. 279) DEGENER, DINGL. pol. J. 257, pag. 372 u. 420. 280) KOCH u. CURTIUS, Ber. 18, pag. 1293. 281) PIUTTI, Gazz. chim. ital. 17, pag. 126. 282) KÖRNER u. MENOZZI, Gazz. chim. ital. 17, pag. 171; Ber. 20, pag. 511 Ref. 283) HÖNIG, Centralbl. f. med. Wiss. 1890, pag. 849. 284) PIUTTI, Gazz. chim. ital. 14, pag. 473. 285) BOSSHARD, Ztg. anal. Chem. 1884, pag. 160. 286) E. SCHULZE, Landw. Versuchsst. 30, pag. 459; BÄSSLER, daselbst 33, pag. 23. 287) BRUNNEMANN u. SEYFERT, Chem. Ztg. 1884, pag. 1820; Rep. anal. Chem. 1885, pag. 20. 288) SCHULZE, Journ. pr. Chem. 31, pag. 233. 289) STOHMANN, RECHENBERG, WILSING, RODATZ, Landw. Jahrb. 1884, pag. 549; BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend. 110, pag. 884. 290) PIUTTI, Gazz. chim. ital. 20, pag. 402; Ber. 23, pag. 562 Ref. 291) MICHAEL u. WING, Am. chim. Journ. 6, pag. 419; Jahresb. 1885, pag. 1367. 292) DEGENER, DINGL.

Die Kupferverbindung, $(C_{14}H_{16}NO_4)_2Cu$, bildet aus Alkohol feine, hellgrüne Nädelchen vom Schmp. 137—139°.

Aus Natriumäthylat, Oxaläther und Propionanilid entsteht

Oxalpropionsäureanil (Methyloxalessigsäureanil),

$$C_{11}H_9NO_3 = \begin{matrix} CO\cdot CO \\ | \\ H_3C\cdot CH\cdot CO \end{matrix} \!\!>\! NC_6H_5.$$

Schmp. 191—192°.

Oxalhippursäureester (Benzoylamidooxalsäureester),

$$C_{15}H_{17}NO_6 + H_2O = \begin{matrix} COOC_2H_5\cdot CH\cdot CO\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix} + H_2O,$$

wird aus der Natriumverbindung gewonnen (18). Kleine, weisse, büschelartig verbundene Nädelchen, welche in frischem Zustande bei 73—74° schmelzen, mit der Zeit aber unter Weichwerden ihren Schmelzpunkt erniedrigen. Ueber Schwefelsäure giebt der Ester Krystallwasser ab und zerfliesst zu einem zähen Oel. Löslich in heissem Wasser, heissem Benzol, in Aether, Alkohol und schwer in Ligroïn. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung nur beim Stehen oder Erwärmen braunroth.

Natriumverbindung, $C_{15}H_{16}O_6NNa = \begin{matrix} COOC_2H_5\cdot CNa\cdot CO\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ NH\cdot COC_6H_5 \end{matrix}$,

aus Natriumäthylat, Oxaläther und Hippursäureester dargestellt, bildet gelbliche Krusten. Die wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Spiegelbildung schwärzt.

Phenylhydrazon, $C_{21}H_{23}N_3O_5 = \begin{matrix} COOC_2H_5\cdot CH & - & C - COOC_2H_5 \\ | & & \| \\ C_6H_5CO\cdot NH & & N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$,

wird durch Vermischen ätherischer Lösungen des Esters und Phenylhydrazin in glänzenden, bei 133—134° schmelzenden Blättchen gewonnen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Eisenchlorid tief violett gefärbt.

---

pol. J. 257, pag. 372, 420. 293) PIUTTI, Gazz. chim. ital. 17 (1887), pag. 126; Ber. 20, pag. 510 Ref. 294) PIUTTI, Ber. 19, pag. 1691; Compt. rend. 103, pag. 134. 295) SMOLKA, Mon. f. Chem. 6, pag. 915. 296) PIUTTI, Gazz. chim. ital. 18, pag. 457; Ber. 22, pag. 241 Ref. 297) RÜDORFF, Ber. 12, pag. 252. 298) PIUTTI, Gazz. chim. ital. 18, pag. 472 ff; Ber. 22, pag. 243. 299) A. BAEYER, Ber. 18, pag. 674 u 2269. 300) ARONSTEIN u. HOLLEMAN, Ber. 22, pag. 1183. 301) E. BUCHNER, Ber. 22, pag. 2929. 302) E. BUCHNER, Ber. 22, pag. 842. 303) A. BAEYER, Ber. 19, pag. 2185. 304) HOMOLKA u. STOLZ, Ber. 18, pag. 2282; s. a. STOLZ, Ber. 19, pag. 536. 305) LAURENT, Ann. chim. phys. (2) 66, pag. 166; BROMEIS, Ann. Chem. 35, pag. 105; MALAGUTI, Ann. chim. phys. (3) 16, pag. 84. 306) CRUM-BROWN, Ann. Chem. 125, pag. 19. 307) DE LA MOTTE, Ber. 12, pag. 1572. 308) MARQUARDT, Ber. 2, pag. 385. 309) WISLICENUS, Ann. Chem. 149, pag. 221. 310) KACHLER, Ann. Chem. 164, pag. 82. 311) WEIDEL, Monatsh. f. Chem. 11, pag. 501. 312) BAMBERGER u. ALTHAUSSE, Ber. 21, pag. 1896. 313) ARPPE, Ztg. Chem. 1865, pag. 300. 314) DIETERLE u. HELL, Ber. 17, pag. 2221. 315) KRAFFT u. NÖRDLINGER, Ber. 22, pag. 818. 316) PERKIN jun. u. OBREMSKY, Ber. 19, pag. 2045. 316a) PERKIN jun., Chem. Soc. 1890, Bd. I, pag. 204. 317) GAL u. GAY-LUSSAC, Ann. Chem. 155, pag. 250. 318) LIMPRICHT, Ann. Chem. 165, pag. 265. 319) PRZYBYTEK, Ber. 17, pag. 1091; Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1886, pag. 428; Ber. 19, pag. 873 Ref. 320) KILIANI, Ber. 18, pag. 644 u. 1555. 321) HAUSHOFER, Ber. 18, pag. 1555. 322) RUHLMANN u. BLACKMANN, Chem. Soc. 1890, pag. 370. 323) LAURENT, Ann. Chem. 28, pag. 261;

Beim Kochen mit Eisessig geht das Hydrazon unter Abspaltung von 1 Mol. Alkohol in ein Pyrazolonderivat, $C_{19}H_{17}N_3O_4 =$

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ N \\ N \frown CO \\ \| \quad | \\ COO\cdot C_2H_5\cdot C — CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5, \end{array}$$

hellgelbe Krystalle vom Schmp. 194—195° über. — Gegen Alkali ist der Oxalhippursäureester sehr empfindlich und zerfällt leicht in Oxalsäure, Hippursäure und Alkohol. Die Natriumverbindung wird durch kurzes Erwärmen ihrer wässrigen Lösung auf dem Wasserbade in Hippursäureester und Oxalsäure gespalten; Säuren spalten den Ester in Kohlendioxyd, Alkohol und Benzoylamidobrenztraubensäure (18).

Amidotolyloxamsäure, $CH_3C_6H_3\langle^{NH_2}_{NH\cdot C_2O_2\cdot OH}$, entsteht in erheblicher Menge, neben Amidotolyloxamäthan, $CH_3\cdot C_6H_3\langle^{NH_2}_{NH\cdot C_2O_2\cdot OC_2H_5}$, wenn man eine Lösung von Toluilendiamin und Oxalester in 90proc. Alkohol mehrere Tage unter Rückfluss kocht. Beide Verbindungen werden durch Weingeist getrennt, worin die Säure nur wenig löslich ist. — Farblose Krystalle, die unter Zersetzung bei 223° schmelzen.

Das Kaliumsalz, mittelst alkoholischen Kalis dargestellt, bildet fast farblose, leicht lösliche Schuppen.

Amidotolyloxamid, $CH_3C_6H_3\langle^{NH_2}_{NHC_2O_2\cdot NH_2}$, wird aus dem Aethylester erhalten, wenn man dessen alkoholische Lösung mit alkoholischem Ammoniak stehen lässt. — Glänzende Schuppen (aus kochendem Alkohol) vom Schmelzpunkt 223°. Das Chlorhydrat giebt mit Platinchlorid ein krystallinisches Doppelsalz.

Das Amidotolyloxamid bildet sich auch, wenn man Toluylendiamin mit Oxamäthan, $C_2O_2\langle^{NH_2}_{OC_2H_5}$, einige Stunden bei 110—115° schmilzt; ferner,

---

Bromeis, Ann. Chem. 35, pag. 104; Marsh, Ann. Chem. 104, pag. 121; Wirz, Ann. Chem. 104, pag. 272; Sacc, Ann. Chem. 51, pag. 227; Buxton, Journ. pr. Chem. (1) 73, pag. 36; Arppe, Ann. Chem. 124, pag. 99 u. Chem. Centr. 1865, pag. 213; Zeitsch. Chem. 1865, pag. 300. 324) Schorlemmer u. Dale, Ann. Chem. 199, pag. 147. 325) A. Baeyer, Ber. 10, pag. 1358, 326) Lieben u. Haitinger, Mon. f. Chem. 5, pag. 358. 327) Perkin jun. Ber. 18, pag. 3249. 328) Hell u. Gautter, Ber. 17, pag. 2213. 339) Hlasiwetz u. Grabowski, Ann. Chem. 145, pag. 205. 330) Kachler, Ann. Chem. 169, pag. 168. 331) Mielk, Ann. Chem. 180, pag. 70. 332) Waltz, Ann. Chem. 214, pag. 58. 333) Hjelt, Ber. 16, pag. 2621. 334) Roser, Ber. 15, pag. 295; Ann. Chem. 220, pag. 271. 335) Bauer u. Schuler, Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 76, pag. 18; 77, pag. 289; Jahresber. 1877, pag. 722; 1878, pag 733. 336) Hell u. Schad, Inauguraldissert. Bern 1886. 337) Arth, Ber. 19, pag. 437 Ref; Ann. chim.-phys. (6) 7, pag. 455. 338) Bichoff u. Janusnicker, Ber. 23, pag. 3407. 340) H. Kiliani, Ber. 19, pag. 1918. 341) Laurent, Ann. Chem. 28, pag. 258. 342) Bromeis, Ann. Chem. 35, pag. 89. 343) Sacc, Ann. Chem. 51, pag. 226. 344) Tilley, Ann. Chem. 39, pag. 166. 345) Wirz, Ann. Chem. 104, pag. 271. 346) Arppe, Ann. Chem. 120, pag. 292. 347) Schröder, Ann. Chem. 143, pag. 33. 348) Pouchet, Jahresber. 1874, pag. 358. 349) Hell u. Gautter, Ber. 13, pag. 1166. 350) Krafft u. Nördlinger, Ber. 22, pag. 818. 351) Stohmann, Journ. pr. Chem. (2) 31, pag. 302. 352) Hell u. Gautter, Ber. 14, pag. 1549. 352a) Bauer u. Hazura, Monatsh. Chem. 7, pag. 216. 353) Perkin, Journ. chem. soc. 45, pag. 517.

wenn man Toluilendiamin in verdünnter alkoholischer Lösung mit Oxamäthan kocht (20).

Dieses Amid sowohl wie das Amidotolyloxamäthan geht beim Kochen mit Anilin in das

Amidotolyloxanilid, $CH_3\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}NH_2\\ NH\cdot C_2O_2\cdot NHC_6H_5\end{matrix}$, über; dasselbe wird direkt durch Schmelzen von Toluylendiamin mit Phenyloxamäthan, $C_2O_2{<}\begin{matrix}OC_2H_5\\ NHC_6H_5\end{matrix}$, erhalten. — Krystalle vom Schmp. 185—186°. Schwach basische Eigenschaften. Das Chlorhydrat giebt beim Trocknen die Hälfte der Säure ab (20).

Urethanotolyloxamsäure, $H_3C\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}NH\cdot CO\cdot OC_2H_5\\ NH\cdot C_2O_2\cdot OH\end{matrix}$, entsteht aus Kaliumamidotolyloxamat und Chlorameisenäther. Giebt das Krystallwasser bei 90—100° ab und schmilzt dann bei 168—170°. Leicht löslich in Weingeist, schwerer in Wasser, die wässrige Lösung schmeckt schwach süss (20).

Oxamäthanotolylurethan, $H_3C\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}NH\cdot CO\cdot OC_2H_5\\ NH\cdot C_2O_2\cdot OC_2H_5\end{matrix}$, entsteht durch Kochen von Oxaläther mit Amidotolylurethan (aus Chlorameisenäther und m-Toluylendiamin); es bildet farblose, glänzende, bei 128° schmelzende Nadeln; alkoholisches Ammoniak erzeugt das Amid, $H_3C\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}NHCO\cdot OC_2H_5\\ NH\cdot C_2O_2\cdot NH_2\end{matrix}$, das in farblosen, glänzenden Prismen vom Schmp. 223° krystallisirt (21).

Eine isomere Verbindung, $C_{14}H_{18}O_5N_2$, entsteht, wenn man Amidotolyloxamäthan (s. o.) mit Chlorameisenäther behandelt. Dieselbe ist der vorigen sehr ähnlich; sie schmilzt bei 131° und liefert mit alkoholischem Ammoniak

Urethanotolyloxamid, $H_3C\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}NH\cdot CO\cdot OC_2H_5\\ NH\cdot C_2O_2\cdot NH_2\end{matrix}$, glänzende Prismen vom Schmp. 209° (21).

Uramidotolyloxamsäure, $H_3C\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}NH\cdot CO\cdot NH_2\\ NH\cdot C_2O_2\cdot OH\end{matrix}$, wird erhalten, wenn man fein gepulverte Amidotolyloxamsäure in Wasser suspendirt und etwas mehr als 1 Mol. Kaliumcyanat zufügt. — Farbloses Krystallpulver vom Schmelzpunkt 203°. Wenig löslich in Wasser (20).

---

354) BAUER u. GROEGER, Mon. Chem. 1, pag. 510. 355) GAUTTER u. HELL, Ber. 15, pag. 145; cf. GAY-LUSSAC u. GAL, Ann. Chem. 155, pag. 251. 356) HELL u. REMPEL, Ber. 18, pag. 813. 357) WÜRTZ, Bull. soc. chim. 28. pag. 170. 358) TOENNIES, Ber. 12, pag. 1202. 359) BUCKTON, Jahresber. 1857, pag. 303. 360) WIRZ, Ann. Chem. 104, pag. 261. 361) ARPPE, Ann. Chem. 124, pag. 86. 362) F. KRAFFT, Ber. 11, pag. 1415. 363) KRAFFT u. NÖRDLINGER, Ber. 22, pag. 818. 364) GROTE, Ann. Chem. 130, pag. 209. 365) GAUTTER u. HELL, Ber. 14, pag. 561. 366) DALE u. SCHORLEMMER, Ann. Chem. 199, pag. 149. 367) BUJARD u. HELL, Ber. 22, pag. 68. 368) REDTENBACHER, Ann. Chem. 35, pag. 188. 369) BOUIS, Ann. Chem. 80, pag. 303; 97, pag. 34. 379) ARPPE, Zeitschr. Chem. 1865, pag. 296. 371) MAYER, Ann. Chem. 83, pag. 143; 95, pag. 160; NELSON u. BAYNE, Jahresb. 1874, pag. 625. 372) BECKER, Ber. 11, pag. 1414. 373) WITT, Ber. 7, pag. 220. 374) LONGUININE, Compt. rend. 107, pag. 597. 375) CALVI, Ann. Chem. 91, pag. 100. 376) PETERSEN, Ann. Chem. 103, pag. 184. 377) NELSON, Journ. chim. soc. 27, pag. 301. 378) GEHRING, Compt. rend. 104, pag. 1451 u. 1716. 379) GEHRING, Compt. rend. 104, pag. 1289. 380) GEHRING, Compt. rend. 104, pag. 1624. 381) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 41, pag. 293. 382) CLAUS u. STEINKAULER, Ber. 20, pag. 2882. 383) HAUSKNECHT, Ann. Chem. 143, pag. 45. 384) BRÜCKNER, Jahresber. 1852, pag. 647. 385) CANZONERI, Gazz. chim. ital. 13, pag. 514. 386) HESSE, Ann. Chem. 117 pag. 334.

Aniloxalessigester, $C_{14}H_{17}NO_4$, entsteht aus Oxalessigester und Anilin unter Eiskühlung. Oel, das bei 10 Millim. Druck gegen 200° unter starker Zersetzung destillirt. Unlöslich in Wasser, verdünnter Säure und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen mit Alkali oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung spaltet der Ester Anilin ab. Beim Erhitzen wird Wasser und Alkohol abgespalten (22). Beim Erhitzen mit einem Molekül Anilin auf 150° entsteht Phenylamidomaleïnsäureanil, $C_{16}H_{12}N_2O_2$ (Schmp. 231—232°) (22).

p-Toluidindioxalat, $C_6H_7NH_2 + C_2H_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$, ist luftbeständig und behält bis 70° constantes Gewicht. Höher erhitzt, tritt allmählich Zersetzung ein, die Krystalle werden matt und zerfallen in ihre Componenten (23).

Oxalsäure-Nitrophenylhydrazon, $\begin{matrix} CO\cdot HN\cdot NH(NO_2)C_6H_4 \\ | \\ CO\cdot HN\cdot NH(NO_2)C_6H_4 \end{matrix}$, durch Erwärmen von etwas mehr als 1 Mol. Oxalsäureester mit 2 Mol. o-Nitrophenylhydrazin auf dem Wasserbade gewonnen, stellt concentrisch gruppirte, schmale, gelbe Nadeln dar, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind, in heissem Anilin und Nitrobenzol dagegen sich reichlich lösen (24).

Diallyloxalsäure, $OH\cdot C(C_3H_5)_2\cdot COOH$ (25).

Acetonoxalsäure (26), $CH_3 - CO - CH_2 - CO - CO_2H$.

Oxalmolybdänsäure, $C_2H_2O_4\cdot MoO_3\cdot H_2O$, wird in klinorhombischen Krystallen erhalten, wenn man Molybdänsäure in siedender Oxalsäurelösung auflöst, eindunstet, den syrupösen Rückstand in salpetersäurehaltigem Wasser auflöst und diese Lösung in trockner Luft verdunsten lässt (27). Die feuchte Säure bläut sich im Lichte.

Salze. Silbersalz, $C_2Ag_2O_4\cdot MoO_3$, ist eine gelbe krystallinische Fällung.

Baryumsalz, $C_2BaO_4\cdot MoO_3$, ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag.

Natriumsalz, $C_2Na_2O_4\cdot MoO_3$, bildet farblose Krystalle.

Malonsäuren, $CO_2HCH_2CO_2H$ (s. d. Hdw. Bd. VII., pag. 33) (32).

Salze. Saures Ammoniumsalz, $C_3H_3(NH_4)O_4$, bildet zerfliessliche Krystalle. Bildungswärme + 22·78 Cal. (29).

Neutrales Ammoniumsalz, $C_3H_2(NH_4)_2O_4$, wird aus den vorigen durch Ueberleiten von Ammoniak gewonnen und stellt ein zerfliessliches Pulver dar. Bildungswärme + 41·015 Cal. (29).

Malonsaurer Kalk, $C_3H_2CaO_4$, krystallisirt unter 15° mit $4H_2O$ in Nadeln, über 35° mit $2H_2O$ in Schuppen, und wird wasserfrei durch 20—30stündiges Erhitzen auf 135° im Wasserstoffstrome (30).

Neutrales Lithiummalonat, $C_3H_2Li_2O_4$, hat die Bildungswärme + 33·56 Cal.

Saures Lithiummalonat, $C_3H_3LiO_4$, hat die Bildungswärme + 17·36 Cal.

Silbermalonat, $C_3H_2Ag_2O_4$, zeigt bei der Darstellung aus Silbernitrat und Kaliummalonat die Bildungswärme + 9·38 Cal.; bei der Bereitung aus Malonsäurelösung und Silberoxyd + 18·84 Cal. (31).

Malonylchlorid, $CH_2\langle\begin{matrix} COCl \\ COCl \end{matrix}$, wird durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Malonsäure (33), sowie von Phosphorpentachlorid, das im Ueberschuss vorhanden sein muss, auf die Säure (34) erhalten. — Farblose Flüssigkeit, die unter 27 Millim. Druck bei 58° siedet (23). Aus 50 Grm. Malonsäure werden nach erster Methode 28 Grm. Chlorid erhalten. Vereinigt sich mit Benzol bei Gegenwart von viel Aluminiumchlorid und einem indifferenten Lösungsmittel zu Dibenzoylmethan (33).

Dichlormalonsäureamid, $CCl_2\langle\begin{matrix} CONH_2 \\ CONH_2 \end{matrix}$ (35), entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf dichlormalonsaures Methyl. — Es bildet recht-

winklige Tafeln (aus heissem Alkohol oder Wasser), die dem rhombischen Systeme anzugehören scheinen und häufig zu langen, breiten, dicken Blättern oder Nadeln vereinigt sind. Schmp. 203°. In Aether, Benzol und Benzin wenig löslich.

Die Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Chlor auf Malonylamid.

Methylenmalonsäureäthylester, $C_8H_{12}O_4 = CH_2:C:(COOC_2H_5)_2$, entsteht bei der Einwirkung von Methylenjodid auf Natriummalonsäureester bei Gegenwart von Natriumalkoholat. Es ist ein Oel, das zwischen 280—300° bei 90—100 Millim. Druck destillirt. Es addirt leicht 2 Atome Brom; die so entstehende Verbindung, $C_8H_{12}Br_2O_4$, siedet bei 75—85 Millim. Druck zwischen 185—190°. Der Ester zeigt grosse Neigung sich zu polymerisiren. Das Polymerisationsprodukt

$(C_8H_{12}O_4)_2$ ist eine harte, amorphe, paraffinartige Substanz, die bei 155 bis 156° schmilzt. Mol.-Gew. (nach RAOULT) = 342 (ber. = 344) (36).

Malonsäuremonoäthylester, $CH_2<\begin{smallmatrix}COOC_2H_5\\COOH\end{smallmatrix}$, wird aus dem Kaliumsalz, $CH_2(CO_2C_2H_5)(COOK)$, gewonnen, indem man dasselbe mit der berechneten Menge Schwefelsäure im Vacuum eindunstet und mit Aether auszieht. — Er stellt ein dickes Oel dar vom spec. Gew. 1·201 bei 0°, dessen Brechungsindex für gelbes Licht = 1·333 bei 22° ist; seine Lösungswärme beträgt +0·60 Cal.; bei der Neutralisation mit Kali entwickelt es + 13·45 Cal. und giebt das malonsaure Kaliumäthyl. Letzteres besitzt die Lösungswärme — 65 Cal. und die Bildungswärme + 28·6 Cal. (38, 40, 41).

Malonsäurediäthylester, $CH_2<\begin{smallmatrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{smallmatrix}$ (37), wird durch Einwirkung von Methylenjodid und Natriumäthylat in Aethoxylisobernsteinsäure, $C_2H_5O\cdot CH_2\cdot CH(COOH)_2$, übergeführt, die durch rauchende Jodwasserstoffsäure bei 150° in Aethyljodid und Methoxylmalonsäure, $CH_3O\cdot CH(COOH)_2$, gespalten wird (39, 42.)

Acetylmalonsäureester, $CH_3CO\cdot CH<\begin{smallmatrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{smallmatrix}$, liefert mit Aethoxybenzamidin unter Abspaltung von Kohlendioxyd Aethoxyphenylmethyloxypyrimidin, $C_{13}H_{14}N_2O_2$ (43); mit Benzamidin das Benzamidinsalz der Acetylmalonsäure, $C_{19}H_{22}N_4O_5 = CH_3COCH<\begin{smallmatrix}COOH\cdot C_7H_8N_2\\COOH\cdot C_7H_8N_2\end{smallmatrix}$, das leicht 1 Mol. Wasser abspaltet und in das Benzamidid, $C_{19}H_{20}N_4O_4$, übergeht (44).

Isoamylmalonsäure, $C_8H_{14}O_4 = C_5H_{11}\cdot CH<\begin{smallmatrix}COOH\\COOH\end{smallmatrix}$, wird durch Verseifen ihres Diäthylesters mit concentrirter Kalilauge erhalten (45). Sie bildet (aus Benzol-Ligroin) weisse, seideglänzende, sternförmig gruppirte Nädelchen, die bei 93° unter Kohlendioxydentwicklung und Bildung von Isoamylessigsäure schmelzen. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Salze. Das Ammonsalz wird durch Eindampfen einer wässrigen Lösung der Säure mit Ammoniak in kleinen, weissen Nadeln gewonnen.

Das Natriumsalz bildet undeutliche Krystalle.

Das Calciumsalz, $C_8H_{12}O_4Ca$, ist ein weisser, amorpher, unlöslicher Niederschlag.

Ebenso das Baryumsalz.

Das Silbersalz, $C_8H_{12}O_4Ag_2$, ist amorph, ziemlich lichtbeständig.

Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung des Natriumsalzes einen rothbraunen, Kupfersulfat einen flockigen, blaugrünen Niederschlag.

Isoamylmalonsäurediäthylester, $C_{12}H_{22}O_4 = C_5H_{11}\cdot CH<^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5}$, wird dargestellt durch Einwirkung von Isoamylbromid auf in Alkohol suspendirten Natriummalonsäureester. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Reaction beendet (45). Ausbeute ca. 70% der theoretischen.

Der Ester stellt ein wasserhelles, leicht bewegliches Oel von angenehmem, fruchtähnlichem Geruch dar. Er siedet bei 240—242°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Der Ester kann auch erhalten werden durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die alkoholische Lösung der Isoamylmalonsäure.

Isoamylmalonamid, $C_5H_{11}CH<^{CONH_2}_{CONH_2}$, entsteht durch mehrstündiges Erhitzen des Diäthylesters mit concentrirtem, alkoholischem Ammoniak auf 150°. Es bildet weisse, bei 210° schmelzende Nadeln (aus Alkohol), die in Aether und Ligroïn unlöslich sind (45).

Phenacylisoamylmalonsäure (β-Benzoyl-α-*i*-amylisobernsteinsäure), $C_{16}H_{20}O_5 = {}^{C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2}_{C_5H_{11}}>C<^{COOH}_{COOH}$, wird durch Verseifen ihres Aethylesters mit Kali und Zerlegen des so erhaltenen Kalisalzes durch Säure gewonnen. — Sie bildet lange, flache, weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol oder aus Essigsäure), die bei 160° schmelzen. Sie ist fast unlöslich in Ligroïn und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther und Eisessig, Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid oder -oxychlorid entsteht das sehr zersetzliche Säurechlorid. Verbindet sich mit Hydroxylamin. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht ein Octylbenzol, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot(CH_3)_2$; durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht β-Phenyl-β-oxy-α-isoamyläthylmalonsäure, ${}^{C_6H_5}_{HO}>CH\cdot CH_2\cdot C\cdot C_5H_{11}$. (unter C: $COOH\cdot COOH$)

Salze. Das saure Ammoniumsalz, $C_{16}H_{19}O_5\cdot NH_4$, entsteht durch Eindampfen der ammoniakalischen Lösung der Säure bis zur beginnenden Krystallisation. Feine, weisse, in Wasser mässig leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 165°.

Das neutrale Kaliumsalz wird durch Behandeln des Diäthylesters mit Kalilauge gewonnen und bildet weisse, glänzende Blättchen, die in Wasser und heissem Alkohol leicht lösich s ind.

Phenacylisoamylmalonsäurediäthylester,

$$C_{20}H_{28}O_5 = {}^{C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2}_{C_5H_{11}}>C(COOC_2H_5)_2,$$

wird dargestellt durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure, sowie durch Einwirkung von Natrium und Phenacylbromid auf Isoamylmalonsäureester (45). —

Darstellung. Isoamylmalonsäureester wird mit dem 3—4fachen Volum absoluten Aethers vermischt, und die berechnete Menge Natrium in Drahtform zugegeben. Nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, wird die vollständige Lösung des Metalls durch Erwärmen auf dem Wasserbade bewirkt; hierauf trägt man unter guter Kühlung etwas weniger als die berechnete Menge Phenacylbromid portionenweise ein und erwärmt dann noch kurze Zeit. Man versetzt mit Wasser und trocknet die ätherische Lösung des Esters über Chlorcalcium. Rein ist der Ester auf diese Weise nicht zu erhalten.

Tetradekylmalonsäure, $C_{17}H_{32}O_4 = C_{14}H_{29}CH<^{COOH}_{COOH}$, wird durch längeres Kochen der Tetradekylmalonaminsäure (s. u.) mit alkoholischem Kali

gewonnen. — Sie bildet ein weisses, undeutlich krystallinisches Pulver vom Schmp. 117—118°. Bei 150—160° geht sie unter Kohlendioxydentwicklung in Palmitinsäure über. Unlöslich in Wasser, löst sie sich schwer in Aether und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol und siedendem Eisessig (46).

Salze. Das Silbersalz, $C_{17}H_{30}O_4Ag_2$, ist ein weisser, feinpulveriger Niederschlag.

Das Calciumsalz, $C_{17}H_{20}O_4Ca$, ist ein körnig krystallinisches, sehr beständiges Pulver.

Das Zinksalz, $C_{17}H_{30}O_4Zn$, scheidet sich langsam als weisser, krystallinischer Niederschlag ab, der sich gegen 215° zersetzt.

Das Cadmiumsalz, $C_{17}H_{30}O_4Cd$, ist körnig krystallinisch und zersetzt sich oberhalb 235°.

Das Kupfersalz, $C_{17}H_{30}O_4Cu$, ist ein hellgrüner Niederschlag, der bei 180° Kohlendioxyd abspaltet.

Tetradekylmalonaminsäure, $C_{17}H_{33}NO_3 = C_{14}H_{29}CH\langle{}^{COOH}_{CONH_2}$ (46), wird durch Kochen von Cyanpalmitinsäure mit alkoholischer Natronlauge dargestellt. — Sie bildet schöne, perlmutterglänzende Schuppen, die bei ca. 140° in Palmitinamid, $C_{15}H_{31}CONH_2$, übergehen.

Hexadekylmalonsäure, $C_{19}H_{36}O_4 = CH_3(CH_2)_{15}\cdot CH\langle{}^{COOH}_{COOH}$, wird durch 6—7tägiges Kochen von Cyanstearinsäure oder 3—4tägiges Erhitzen von Hexadekylmalonaminsäure mit überschüssigem, alkoholischem Kali oder Natron gewonnen (47). — Die Säure bildet aus heissem Eisessig schöne, glänzende, spitze, rhombische Krystalltäfelchen, die bei 121·5—122° schmelzen. Leicht löslich in Aetheralkohol, in warmem Benzol und Eisessig, kaum löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen auf 142° beginnt die Säure Kohlendioxyd abzuspalten und ist bei 180° völlig in Stearinsäure (Schmp. 69°) übergegangen.

Die Hexadekylmalonsäure ist identisch mit der aus Malonsäureester, Natrium und Cetyljodid erhaltenen Cetylmalonsäure (48).

Die Salze sind krystallinische oder pulverige Niederschläge, die beim Erhitzen Kohlendioxyd abspalten.

Baryumsalz, $CH_3(CH_2)_{15}CH\langle{}^{COO}_{COO}\rangle Ba$.

Cadmiumsalz, $C_{19}H_{34}O_4Cd$.

Zinksalz, $C_{19}H_{34}O_4Zn$.

Kupfersalz, $C_{19}H_{34}O_4Cu$.

Silbersalz, $C_{19}H_{34}O_4Ag_2$.

Hexadekylmalonaminsäure, $C_{19}H_{37}NO_3 = CH_3(CH_2)_{15}CH\langle{}^{CONH_2}_{COOH}$ (47), wird durch 2—3tägiges Kochen von Cyanstearinsäure mit alkoholischem Kali oder Natron gewonnen. — Zarte, seideglänzende Schuppen. Löslich in warmem Alkohol, Aether, heissem Benzol, schwer in Ligroïn. Beim Erhitzen auf 130° spaltet sie Kohlendioxyd ab und ist bei 150° völlig in Stearinsäureamid, $C_{18}H_{35}ONH_2$, übergegangen.

Benzolazomalonsäure, $C_9H_8N_2O_6 = \begin{array}{l}COOH\\|\\CH-N=NC_6H_5\\|\\COOH\end{array}$ (identisch mit Phenylhydrazonmesoxalsäure (49, 50), wird durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Natriummalonsäure gewonnen.

Darstellung. 16 Grm. Malonsäureester werden in 250 Cbcm. Alkohol gelöst und 100 Cbcm. einer Lösung von 14 Grm. krystallisirtem Natriumacetat in 100 Grm. Alkohol von 62 Vol.-Proc. hinzugefügt. Zu der in der Kältemischung befindlichen Flüssigkeit wird allmählich eine gleichfalls stark gekühlte, dem Malonsäureester äquivalente Lösung von Diazo-

benzolchlorid gebracht, die ½ Mol. überschüssiger Salzsäure enthält. Man lässt üder Nacht stehen, destillirt den Alkohol ab und giebt zur Verseifung des entstandenen Azoesters einige Stücke festes Natron hinzu, worauf bald die ganze Masse erstarrt. Das Natriumsalz wird in wässriger Lösung durch Salzsäure zersetzt.

Die Benzolazomalonsäure bildet feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 163—164°.

Benzolazomalonsaures Silber, $C_6H_5-N=N-CH(COOAg)_2$, fällt als hellgelber Niederschlag, wenn man zur Lösung des Ammonsalzes Silbernitratlösung setzt. Das Salz verpufft beim Erhitzen.

Benzolazomalonsaures Aethyl, $C_6H_5-N=N-CH<^{COOH}_{COOC_2H_5}$, wird durch Einwirkung von Jodäthyl auf das neutrale Silbersalz dargestellt. Es bildet lange, haarfeine, gelbe Nadeln vom Schmp. 114° (49, 50).

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid zuerst schmutzig gelb, dann braunroth, durch Kaliumbichromat prächtig violett gefärbt.

Phenylhydrazidmalonsäure, $C_9H_{10}N_2O_3=C_6H_5\cdot N_2H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOH$ (51). Erhitzt man 1 Thl. Malonsäure mit 3 Thln. Phenylhydrazin, 3 Thle. verdünnter Essigsäure und 10 Thle. Wasser 2 Stunden auf dem Wasserbade, so scheidet sich aus der erkalteten Lösung nach längerem Stehen das

Phenylhydrazinsalz der Säure, $C_{15}H_{18}N_4O_3=C_6H_5\cdot N_2H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOH\cdot N_2H_3\cdot C_6H_5$, krystallinisch aus; dasselbe ist in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 141—143° unter starker Gasentwicklung. Aus der mit Schwefelsäure angesäuerten wässrigen Lösung extrahirt Aether die freie Säure, welche in feinen Nadeln krystallisirt, bei 154° unter lebhafter Gasentwicklung schmilzt, in Wasser ziemlich leicht löslich ist und FEHLING'sche Lösung in der Wärme reducirt.

Erhitzt man ihr Phenylhydrazinsalz 15 Minuten lang auf 200°, so zerfällt es in Phenylhydrazin, Wasser und

Malonylphenylhydrazin, $C_9H_8N_2O_2=CH_2<^{CO}_{CO}>N_2H\cdot C_6H_5$ (?), das in in Alkohol leicht löslichen Nadeln vom Schmp. 128° krystallisirt.

Lässt man eine Mischung von 3 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Chlormalonsäureester zwei Tage stehen, filtrirt vom ausgeschiedenen Phenylhydrazinchlorhydrat und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, so restirt nach dem Verdunsten des letzteren ein

Hydrazinderivat, $C_{11}H_{14}N_2O_3$, das in farblosen Nadeln vom Schmp. 90° krystallisirt. Es reducirt FEHLING'sche Lösung beim Kochen; löst sich in wässriger und alkoholischer Kalilauge; versetzt man die erstere Lösung mit Salzsäure, so scheiden sich flimmernde Blättchen, $C_9H_8N_2O_2$, vom Schmp. 192° aus, die aus der Hydrazinverbindung durch Austritt eines Moleküls Alkohol entstanden sind. Das Hydrazid verbindet sich leicht mit Phenylcyanat zu der in farblosen Nadeln vom Schmp. 158° krystallisirenden Verbindung $C_{18}H_{19}N_3O_4$, sowie mit Phenylsenföl zu $C_{18}H_{19}N_3O_3S$, durchsichtigen, bei 141° schmelzenden Prismen (52).

p-Dichlorchinondimalonsäureester,

$$C_{20}H_{22}Cl_2O_{10}=C_6Cl_2O_2\left(CH<^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5}\right)^2,$$

wird durch Einwirkung von 1 Mol. Chloranil in trocknem Benzol auf 4 Mol. Natriummalonsäureester in absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen (53). Ausbeute 10% der Theorie. Er bildet gelbe Nadeln, die in kaltem Alkohol, Aether, Benzol schwer, in heissem Alkohol und in Chloroform leicht löslich sind. Kali- und Natronlauge nehmen ihn mit der Farbe des Perman-

ganats auf und erzeugen p-Chlorhydroxychinon, $C_6(OH) \cdot H_2ClO_2$. Wässrige, schweflige Säure erzeugt

p-Dichlorhydrochinondimalonsäureester,

$$C_6(OH)_2Cl_2\left(CH\genfrac{}{}{0pt}{}{COOC_2H_5}{COOC_2H_5}\right)^2,$$

der in weissen, bei 160—161° schmelzenden Nadeln krystallisirt, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich ist und mit fixen Alkalien eine violette Lösung bildet. Von alkoholischem Ammoniak wird der Ester in der Kälte mit dunkelblauer Farbe aufgenommen, die nach und nach in dunkelgelb übergeht. Die Lösung enthält dann

p-Diamidochinondimalonsäureester, $C_6(NH_2)_2O_2\left(CH\genfrac{}{}{0pt}{}{COOC_2H_5}{COOC_2H_5}\right)_2$. Derselbe bildet rothe Nadeln vom Schmp. 159—160°, die in Alkalien löslich sind (53).

Bromdinitrophenylmalonsäureester, $CH(COOC_2H_5)_2 \cdot Br \cdot (NO_2)_2C_6H_2$; $CH(COOC_2H_5)_2:Br:NO_2:NO_2 = 1:3:4:6$ (54).

Di-o-cyanbenzylmalonsäureester, $C_{23}H_{22}N_2O_4 = (CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2 : C:(CO_2C_2H_5)_2$, entsteht neben o-Cyanbenzylessigester durch Einwirkung von o-Cyanbenzylchlorid auf Malonsäureäthylester. — Glänzende, prismatische Säulen (aus Alkohol). Schmp. 86° (55).

m-Xylylmalonsäure, $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)_2$, wird aus dem Kaliumsalz durch Säuren abgeschieden. — Sie bildet Rhomboëder (aus Benzollösung durch Ligroïn abgeschieden), die unter Kohlendioxydentwicklung und Bildung von m-Xylylessigsäure bei 133° schmelzen. Leicht zersetzlich. Löslich in Benzol, Aether, Chloroform, schwer löslich in Wasser und Ligroïn (56).

Salze. Kaliumsalz, $C_{11}H_{10}K_2O_4$, bildet sich beim Stehen des Aethylesters mit alkoholischem Kali. Seideglänzende, hygroskopische Nadeln (aus 80proc. Alkohol).

Das Silbersalz ist ein weisser, das Kupfersalz ein grüner, das Bleisalz ein weisser Niederschlag.

Diäthylester, $C_{15}H_{20}O_4 = \overset{1}{C}H_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot \overset{3}{C}H(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, entsteht durch Einwirkung von m-Xylylbromid auf Natriummalonsäureester. — Wasserhelles, dickflüssiges Oel. Siedep. 320° resp. unter 150 Millim. Druck 250°. Wird der Rückstand von der Fractionirung mit alkoholischem Kali verseift, das Kaliumsalz aus Alkohol umkrystallisirt und mit Jodmethyl gekocht, so entsteht

m-Dixylylmalonsäurediäthylester, $C_{21}H_{24}O_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2 C(COOCH_3)_2$, in bei 122° schmelzenden Krystallen (aus Benzol).

m-Xylylmalonsäuredimethylester, $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$, aus dem Kaliumsalz der Säure und Jodmethyl bereitet, bildet ein wasserhelles Oel, das bei ca. 300° siedet.

m-Xylylmalonaminsäureäthylester,

$$C_{13}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH\genfrac{}{}{0pt}{}{CONH_2}{COOC_2H_5},$$

entsteht bei zweistündigem Erhitzen des Aethylesters mit alkoholischem Ammoniak auf 150°. Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). Schmp. 184—186°. Beim Erwärmen mit Wasser, dem zur Lösung des Körpers etwas Alkohol zugesetzt ist, addiren sich die Elemente des Wassers an und es entsteht das

Ammoniumsalz der Xylylmalonäthylestersäure,

$$C_{13}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH\genfrac{}{}{0pt}{}{COONH_4}{COOC_2H_5},$$

in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmp. 77°.

m-Xylylmalonmethylaminsäureäthylester,

$$C_{14}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2CH\begin{matrix} \diagup CONHCH_3 \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix},$$

entsteht beim Erhitzen des Aethylesters mit 33proc., wässriger Methylaminlösung unter Zusatz von Alkohol auf 150° im Rohre. Mikroskopische Nädelchen (aus Alkohol). Schmp. 118—120°.

m-Xylylmalonanilid, $C_{23}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CONHC_6H_5)_2$, entsteht durch zweistündiges Kochen von 2 Mol. Anilin mit 1 Mol. Aethylester. Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). Schmp. 188°.

m-Xylylchlormalonsäurediäthylester, $C_{15}H_{19}O_4Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CCl(COOC_2H_5)_2$, entsteht durch Einwirkung von m-Xylylbromid auf Natriumchlormalonsäureester. Farblose Flüssigkeit, die unter 150 Millim. Druck bei 260° siedet. Geht durch Kochen mit alkoholischem Kali in xylyltartronsaures Kalium über.

o-Xylylendimalonsäure, $C_6H_4[CH_2 \cdot CH(COOH)_2]_2$.

Teträthylester, $C_{14}H_{10}O_8(C_2H_5)_4$, entsteht bei sehr allmählichem Eintragen von Zinkstaub in die Lösung von o-Xylylendichlordimalonsäureester in Eisessig. — Nicht destillirbares Oel; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Kohlendioxyd, Alkohol und o-Phenylendipropionsäure (56a). Beim Versetzen der ätherischen Lösung mit Natriumäthylat fällt das Natriumsalz, $Na_2 \cdot C_{22}H_{28}O_8$, das mit Jodlösung Tetrahydrourphtalintetracarbonsäureester, $C_{14}H_8O_8(C_2H_5)_4$, liefert.

o-Xylylendichlordimalonsäureteträthylester, $C_6H_4[CH_2 \cdot CCl(CO_2C_2H_5)_2]_2$, entsteht durch Digestion einer alkoholischen Lösung von Natriumchlormalonsäurediäthylester mit ω_2-Dibromxylol (56a). — Grosse Krystalle. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Kohlendioxyd, Alkohol und o-Phenylendiakrylsäure.

m-Xylylendimalonsäure, $C_6H_4[CH_2 \cdot CH(COOH)_2]_2$.

Teträthylester, $C_6H_4[CH_2 \cdot CH(COOC_2H_5)_2]_2$, entsteht beim Eintragen von Zinkstaub in eine eisessigsaure Lösung von m-Xylylendichlordimalonsäureester (56b). — Dickes Oel, das von Alkohol, Aether und Essigsäure leicht aufgenommen wird. Der Ester bildet ein Natriumsalz, $Na_2 \cdot C_{22}H_{28}O_8$, das beim Behandeln mit ätherischer Brom- oder Jodlösung m-Xylylendimalonamid regenerirt.

m-Xylylendichlordimalonsäureester, $C_6H_4[CH_2 \cdot CCl(COOC_2H_5)_2]_2$, entsteht durch Einwirkung von ω-Dibrom-m-Xylol auf Natriummalonsäureester in Aether-Alkohol (56b). — Gelbes, dickes Oel.

p-Xylylendimalonsäure, $C_6H_4[CH_2 \cdot CH(COOH)_2]_2$, entsteht durch Verseifen ihres Esters mit alkoholischem Kali. — Krystalle, die unter Zerfall in Kohlendioxyd und p-Xylylendipropionsäure bei ca. 195° schmelzen (56b).

Tetraäthylester, $C_{14}H_{10}O_8(C_2H_5)_4$, durch Eintragen von Zinkstaub in eine Eisessiglösung von p-Xylylendichlordimalonsäureester dargestellt, bildet Krystalle vom Schmp. 51°.

Das Natriumsalz, $Na_2 \cdot C_{22}H_{28}O_8$, liefert mit Brom Xylylendibromdimalonsäureester, mit Jod Xylylendimalonsäureester.

p-Xylylendichlordimalonsäureester, $C_{22}H_{28}Cl_2O_8$, aus Chlormalonsäureester, Natriumäthylat und Dibrom-p-Xylol bereitet, bildet durchsichtige, sechsseitige Tafeln vom Schmp. 86—87°.

p-Xylylendibromdimalonsäureester, $C_6H_4[CH_2 \cdot CBr(COOC_2H_5)_2]_2$, bildet Krystalle (aus Methylalkohol) vom Schmp. 107—108° (56b).

Cuminalmalonsäure, $C_{13}H_{14}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C\langle{}^{COOH}_{COOH}$, wird aus Cuminol, Malonsäure und Eisessig gewonnen. — Sie bildet lange, weisse Prismen mit schief abgeschnittenen Enden. Schmp. 89—90°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser und Benzol. Verbindet sich leicht mit den letztgenannten Lösungsmitteln. Kochen mit Wasser zerlegt die Säure in Cuminol und Malonsäure. Bei 160° zerfällt sie in Kohlendioxyd und Cumenylacrylsäure.

Durch Reduction mit Natriumamalgam geht die Säure in

Cumylmalonsäure, $C_{13}H_{16}O_4 = C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH\langle{}^{COOH}_{COOH}$. Rhombische Tafeln vom Schmp. 165°. Unlöslich in Benzol; sehr leicht löslich in warmem Wasser und in Alkohol. Geht bei 170° unter Entwicklung von CO_2 in Cumenylpropionsäure über.

Cumylmalonsäureäthylester, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(COO \cdot C_2H_5)_2$, wird dargestellt durch Einwirkung von Cumylchlorid auf Malonsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat. — Farbloses, aromatisch riechendes Oel. Durch Verseifen mit Natronlauge wird das cumylmalonsaure Natrium, und daraus die freie Säure durch Salzsäure dargestellt (57).

Dibenzylmalonsäure, $(C_6H_5CH_2)_2 \cdot C(COOH)_2$, entsteht als Diäthylester in kleiner Menge beim Behandeln von Aethylenmalonsäurediäthylester mit Natriumäthylat und Benzylchlorid (58a); ferner bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriummalonsäureester (58b) und von Benzylchlorid auf Natriumisobutenyltricarbonsäureester (58). —

Feine Nadeln oder Prismen (aus Wasser); Schmp. 171° (unter CO_2-Entwicklung); wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton.

Diathylester, $C_{17}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$, ist ein dickes Oel, welches im Kältegemisch erstarrt und dann bei 13—14° schmilzt. Siedep. 250° unter 40 Millim. Druck (58c); 256—257° unter 30 Millim. Druck (58b). Spec. Gew. = 1·0930 bei 20°. Durch Kochen mit alkoholischem Kali oder durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 140° entsteht α-Dibenzylmalonsäure und Dibenzylessigsäure.

o-Dinitrodibenzylmalonsäure, $[C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2]_2C(COOH)_2$, entsteht aus Malonsäureester, Natriumäthylat und o-Nitrobenzylchlorid (58c); sowie aus Methylmalonsäureester, Natriumäthylat und o-Nitrobenzylchlorid; endlich neben der p-Säure beim Auflösen von Dibenzylmalonsäure in Salpetersäure (?)

Diäthylester, $C_{17}H_{12}N_2O_8(C_2H_5)_2$, bildet gelbe Krystalle vom Schmp. 97°. Wird durch Kochen mit wässriger Kalilauge nicht verseift, durch Zinn und Salzsäure in

o-Anhydro-Diamidodimalonsäure, $C_{17}H_{14}N_2O_2 = \left[C_6H_4\langle{}^{NHCO}_{CH_2}\rangle\right]_2C$, kleinen Schuppen, die sich, ohne zu schmelzen, zwischen 350—360° zersetzen, übergeführt.

p-Dinitrodibenzylmalonsäure, $C_{17}H_{14}(NO_2)_2O_4$, entsteht beim Eintröpfeln einer warmen, alkoholischen Lösung von 17·15 Grm. o-Nitrobenzylchlorid in ein erwärmtes Gemisch von 16 Grm. Diäthylmalonat und 2·3 Grm. Natrium in absolutem Alkohol.

Diäthylester, $C_{17}H_{12}N_2O_8(C_2H_5)_2$, bildet grosse, seideglänzende Nadeln (aus Eisessig) vom Schmp. 170°. Geht beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure über in

p-Diamidodibenzylmalonsäureester, $[C_6H_4(NH_2)CH_2]_2C(COOC_2H_5)_2$, vom Schmp. 60°.

Salze.

Chlorhydrat, $C_{21}H_{26}N_2O_4 \cdot 2HCl$.

Chloroplatinat, $C_{21}H_{26}N_2O_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$; rothbraune Blättchen.

Sulfat, $C_{21}H_{26}N_2O_4 \cdot H_2SO_4$, sind Schuppen.

Oxalat, $C_{21}H_{26}N_2O_4 \cdot C_2H_2O_4$, bildet glänzende Schuppen.

Dianilbenzenylmalonsäure, $(COOH)_2C[C(C_6H_5):N \cdot C_6H_5]_2$.

Diäthylester, $C_{29}H_{20}N_2O_4(C_2H_5)_2$, entsteht aus Natriummalonsäureester und Benzanilidchlorid (Just, Ber. 18, pag. 2625). — Er bildet Blätter (aus Alkohol) vom Schmp. 160°.

Diphenacylmalonsäure, $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2C \cdot (COOH)_2$. — Grosse Prismen, die unter Zerfall in CO_2 und Diphenacylessigsäure bei 134° schmelzen (Kües und Paal, Ber. 19, pag. 3144).

Diäthylester, $C_{19}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$, aus Natriummalonsäureester und Bromacetophenon, bildet glänzende Prismen vom Schmp. 118—119°.

Campherylmalonsäureester, $C_{17}H_{24}O_6 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C:C(CO_2C_2H_5)_2 \\ >O \\ CO \end{matrix}\right.$, entsteht durch Einwirkung von Camphersäurechlorid oder -anhydrid auf Natriummalonsäureester (59).

Darstellung. Das Campherylchlorür wird in einen Brei von Natriummalonsäureester und Benzol eingetragen oder der Brei zu einer siedenden Lösung von Camphersäureanhydrid gegeben. Nach ziemlich langem Kochen wird das Lösungsmittel verjagt, der Rückstand mit Wasser behandelt und das ungelöste Oel zur Krystallisation gestellt. Die Krystalle werden zur Entfernung von anhaftendem Anhydrid mit Sodalösung verrieben und längere Zeit stehen gelassen.

Der Ester krystallisirt rhombisch, schmilzt bei 82°, siedet bei 284° (corr.) unter 40 Millim. Druck unzersetzt und unter gewöhnlichem Druck etwas über 360° unter geringem Zerfall, ist leicht in Alkohol, Aether etc., schwer in heissem Ligroïn, nicht in Wasser löslich. Der Ester wird durch Natriumamalgam in schwach sauer gehaltener Lösung theilweise reducirt zu

Hydrocampherylmalonsäure, $COOH \cdot C_8H_{14} \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$, die aus Alkohol-Benzol in krystallinischen Krusten anschiesst, bei 182° (corr.) schmilzt und dabei in Kohlendioxyd und Hydrocampherylessigsäure, $COOH C_8H_{14} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, zerfällt.

Hydrocampherylmalonsäureester, $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C_8H_{14} \cdot C_2H_3 \cdot (CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, siedet unter 80 Millim. Druck bei 262—264°. In alkoholischer Lösung entsteht mit Natriumäthylat das in Nädelchen krystallisirende Natriumsalz der Hydrocampherylmalonäthersäure, $C_{15}H_{24}O_6$, vom Schmp. 138—140° (corr.). Mit Ammoniak in ätherischer Lösung zerfällt der Ester in Malonsäureester und Campheryldiamid, $C_{10}H_{14}O_2(NH_2)_2$; mit Barytwasser gekocht, in Camphersäure und Malonsäure, und in Kohlendioxyd und eine Säure $C_{10}H_{17}O \cdot COOH$ (Acetocampherylcarbonsäure, $COOH \cdot C_8H_{14} \cdot COCH_3$?); durch Natriumäthylat, in absolut alkoholischer Lösung, in Kohlendioxyd, Malonsäure, den sauren Ester der Camphersäure und den Ester der Säure $C_{10}H_{17}O \cdot COOH$; concentrirte Schwefelsäure erzeugt bei 100° Kohlendioxyd und eine zweibasische Säure, $C_{21}H_{32}O_4$, vom Schmp. 231° (corr.) (59).

Bernsteinsäure, $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2COOH$ (s. d. Hdwb. Bd. II, pag. 249).

Die Bernsteinsäure ist unterdessen gefunden worden im Rhabarber, in unreifen Weintrauben, Aepfeln, Pflaumen, Johannisbeeren, Stachelbeeren (60), im

Polyporus officinalis (61), sowie in den Ranken des Weinstocks (62). Sie entsteht, neben Aceton, bei 10—20stündigem Erhitzen von Terebinsäure mit heiss gesättigter Barytlösung auf 150—170° (63):

$$(CH_3)_2{:}C(O)\cdot CH(COOH)CH_2\cdot CO + H_2O$$
$$= (CH_3){:}C{:}O + CH_2(COOH)\cdot CH_2(COOH);$$

aus Schiessbaumwolle und concentrirter Kalilauge (64); bei der Oxydation von Eiweiss mit Permanganat (65); bei der Oxydation von Myristinsäure mit Salpetersäure (66), bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ecgonin (67); sie entsteht ferner bei der Gährung des weinsauren Calciums neben Essigsäure (69), sowie durch die Einwirkung des *Bacillus subtilis* auf Glycerin und Traubenzucker bei Gegenwart von Fleischextrakt (70).

Sie schmilzt bei 180° und hat das spec. Gew. 1·554 (68); die Verbrennungswärme ist pro Molekül = 346600 Cal. (71); = 356242 Cal. (72); die Bildungswärme = + 236400 Cal. (72); die elektrische Leitfähigkeit ist = 0·581 (HCl = 100) (73); die spec. Wärme = 0·2518 + 0·00152*t* (74).

Von Salpetersäure wird Bernsteinsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, während Isobernsteinsäure dadurch sofort unter Kohlendioxydentwicklung zersetzt wird (75); bei der Destillation mit Kalk zerfällt die Bernsteinsäure in Kohlendioxyd und Aethan: $C_4H_6O_4 = 2CO_2 + C_2H_6$ (76).

Durch Condensation von Bernsteinsäure mit Acetessigester entsteht Methronsäure, $C_6H_8O_5$, die sich bei 200—240° glatt in Kohlendioxyd und Pyrotritarsäure (Uvinsäure) spaltet (77). In derselben Weise condensirt sich Bernsteinsäure mit Benzoylessigäther (82) zu Phenythronsäure, $C_{13}H_{10}O_5$.

Wird ein Gemenge von bernsteinsaurem Natrium, Oenanthol und Acetanhydrid (gleiche Moleküle) 20 Stunden auf 110—120° erhitzt, so entsteht Hexylparaconsäure, $C_{11}H_{18}O_4$ (lange, dünne Nadeln vom Schmp. 89°) (78).

Mit Brenztraubensäure vereinigt sich bernsteinsaures Natrium zu Pyrocinchonsäureanhydrid, $\begin{matrix} CH_3 - C - CO \\ \| \\ CH_3 - C - CO \end{matrix} \!\!> O$ (79).

Wird Bernsteinsäure mit wässrigem Aethylendiphenyldiamin auf 175—180° erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von Anilin Diphenylpiperazin (99).

Durch 5—6 Stunden langes Kochen bildet sich aus Bernsteinsäure neben Anhydrid das Dilacton der Acetondiessigsäure, $CO\left(\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\O\end{matrix}\right)C\left(\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\O\end{matrix}\right)CO$, (Schmp. 75°; Siedep. 200—205° unter 15 Millim. Druck) (81).

Wird Bernsteinsäure mit Morphin und Vitriolöl auf 115—120° erhitzt, so bildet sich eine farblose, amorphe Verbindung, $C_{32}H_{42}N_2O_{12}$, die sich an der Luft und besonders am Lichte grün färbt (83).

Die Bernsteinsäure wirkt giftig; die lethale Dosis ist für einen Frosch von ca. 25 Grm. 0·045—0·05 Grm. (84).

Bernsteinsäure kann in der analytischen Chemie u. A. zur Trennung von Zink und Nickel benutzt werden; leitet man in eine stark bernsteinsaure Lösung von Zink und Nickel Schwefelwasserstoff, so fällt alles Zink als schneeweisses Schwefelzink, während das Nickel in Lösung bleibt; die Lösung kann heiss oder kalt sein; ein Ueberschuss des Fällungsmittels schadet nicht (85).

Ueber den Nachweis von Bernsteinsäure im Wein s. (86).

Salze: Löslichkeit bei verschiedener Temperatur s. (87).

Saures Kaliumsuccinat, $COOHCH_2CH_2COOK$, giebt, im Amylbenzoatdampf erhitzt,

Wasser, Kohlendioxyd, Kaliumsuccinat, eine nicht flüchtige, wasserunlösliche Säure, $C_{26}H_{30}O_5$, und ein Destillat, welches Propionsäure, Bernsteinsäure und ein indifferentes Oel, $C_{10}H_{14}O$, enthält (88).

Bernsteinsaures Baryum, $(CH_2COO)_2Ba$, krystallisirt tetragonal; $a:c = 1:0{\cdot}6813$; Beobachtete Formen: $c = 0P(001)$, $p = \infty P\infty(100)$, $o:o = P(111)$; Winkel $o = 92° 31'$ (89).

Bernsteinsaures Samarium, $Sm_2(C_4H_4O_4)_3 + 5H_2O$, fällt beim Versetzen einer warmen Bernsteinsäurelösung mit Samariumacetat als weisses, mikrokrystallinisches Pulver, das in Wasser wenig löslich ist, aus (90).

Ester der Bernsteinsäure (149).

Bernsteinsäureäthylester, $\begin{matrix} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{matrix}$, entsteht beim Erhitzen äquivalenter Mengen bernsteinsauren Kaliums und Aethylenbromids mit absolutem Alkohol auf 150° (150). Verbrennungswärme = 1007679 Cal. (151).

Bernsteinsäure-Isodiäthylester (Aethylidenoxysuccinat), $C_8H_{12}O_5$, aus Natriumsuccinat und Aethylidenoxychlorid bereitet, ist eine farblose, zähflüssige Substanz, die in reinem Wasser wenig, in sodahaltigem reichlich löslich ist und aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt werden kann (152).

Menthylbernsteinsäure, $C_4H_2\langle{}^{COO\cdot C_{10}H_{19}}_{COOH}$, entsteht aus Menthol und Bernsteinsäureanhydrid. Schmp. ca. 62°. Specifisches Drehungsvermögen $(\alpha)_D = -59° 63'$. Silber- und Goldsalze sind in Wasser schwer löslich (153).

Succinylobernsteinsäure, $C_8H_8O_6$, wird gewonnen durch Verseifen ihres Aethylesters mit Alkalien (154) oder durch Reduction von Dioxyterephtalsäure mit Natriumamalgam (155).

Darstellung. 48 Grm. Dioxyterephtalsäureester (aus Succinylobernsteinsäureester gewonnen) werden durch einige Minuten langes Kochen mit 40 Cbcm. einer 5proc. Natronlauge verseift. Schüttelt man nun die stark abgekühlte Flüssigkeit in einer kleinen zugestopften Flasche mit 35 Grm. 3proc. Natriumamalgam in Eiswasser tüchtig um, so ist schon nach 8 bis 10 Minuten alles Natrium verschwunden und man erhält beim Eingiessen der Flüssigkeit in mit Eisstücken versetzte verdünnte Schwefelsäure einen sehr reichlichen, gelblich weissen Niederschlag von Succinylobernsteinsäure. Ausbeute ca. 60 % der Theorie.

Die Succinylobernsteinsäure ist in Wasser sehr schwer löslich und scheint in Lösung durch den Luftsauerstoff allmählich wieder in Dioxyterephtalsäure überzugehen. Sie erleidet ferner in Berührung mit einer wässrigen Flüssigkeit eine allmähliche Zersetzung in Kohlendioxyd und die sehr leicht lösliche Succinylpropionsäure. Beim Erhitzen auf 200° geht sie unter Abspaltung von Kohlendioxyd in p-Diketohexamethylen (Schmp. 78°) über.

Succinylobernsteinsäuredimethylester, $C_{10}H_{12}O_6$, durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäuremethylester dargestellt, schmilzt bei 152° und zeigt die grösste Aehnlichkeit mit dem Aethylester (160).

Aethylester, $CH(COOC_2H_5)-CO-CH_2-CH(COOC_2H_5)-CO-CH_2$ (156), (Ring: erstes CH mit letztem CH_2 verbunden) entsteht durch Reduction von Dioxyterephtalsäureester mit Zinkstaub und Salzsäure (157, 158). — Er krystallisirt im asymmetrischen System. Lässt man ihn (8 Thle.) mit 1 Thl. Chinondihydro-p-dicarbonsäureester aus Aether oder anderen Medien zusammenkrystallisiren, so erhält man asymmetrische Mischkrystalle vom constanten Schmp. 124·5°; bei Anwendung von 1 Thl. des ersteren und 2 Thln. des letzteren Esters bekommt man einheitlich rhombische Mischkrystalle vom Schmp. 127°. Um die Mischkrystalle sogleich von den gleichgestalteten der einzelnen Componenten zu unterscheiden, bedient man sich des Eisenchlorids, welches mit einer alkoholischen Lösung von Succinylobernsteinsäureester eine intensiv kirschrothe, mit einer solchen

des Chinonhydrocarbonsäureesters eine schwächere blaugrüne Färbung giebt (162). Der Ester verbindet sich mit Phenylhydrazin, Ammoniak (157).

Das Diimid, $C_{12}H_{18}N_2O_4$, wird dargestellt, indem man 1 Grm. des Esters mit 10 Grm. Ammoniumacetat über freiem Feuer erhitzt, bis sich das Ganze zu einer klaren Flüssigkeit gelöst hat, sodann die Schmelze mit Wasser auszieht und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Das Diimid bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 181°, löst sich schwer in Alkohol und Aether mit grüner Fluorescenz, leicht in Chloroform. Es verbindet sich mit Salz- und Schwefelsäure zu farblosen, schwer löslichen Salzen. Wird der Diimidoäther in 20 Thln. concentrirter Schwefelsäure gelöst, allmählich mit 1 Mol. Brom versetzt, das Brom verjagt und die Lösung auf Eis gegossen, so scheidet sich ein schwer lösliches Sulfat in farblosen Nadeln aus. Zersetzt man dasselbe durch Natriumacetat und löst die abgeschiedenen, orangegelben Flocken in Alkohol, so krystallisirt p-Diamidoterephtalsäureäthylester, $C_{12}H_{16}N_2O_4$ (Schmp. 168°).

Durch Wasser zerfällt der Succinylobernsteinsäureester in Form seiner Nitrosoverbindung bei gewöhnlicher Temperatur glatt in 2 Mol. Oximidoätherbernsteinsäure (160, 161).

Hydroxylamin in alkalischer Lösung erzeugt Chinondioximcarbonsäureäthylester, $C_9H_{10}O_4N_2$ (163).

Mit Benzamidin entsteht Tetrahydrophenyloxyketochinazolin, $C_{14}H_{12}N_2O_2$ und Dihydrophenyldioxyantetrazin, $C_{22}H_{16}N_4O_2$ (164).

Phosphorpentachlorid wirkt auf den Ester ein unter Bildung von p-Dichlordihydroterephtalsäure, $C_6H_4Cl_2(COOH)_2$ (Schmp. 272—275°) (165) und p-Dioxyterephtalsäure, $C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2$ (166, 167).

Phenylcyanat wirkt nicht auf den Ester ein (168).

Leitet man trockene, salpetrige Säure in eine Lösung des Succinylobernsteinsäureesters in 80 Thln. trocknen Aethers ein, so scheidet sich

Dinitrososuccinylobernsteinsäureester, $C_{12}H_{14}N_2O_8$, als ein feines, weisses Pulver ab (Ausbeute ca. 25% der Theorie). In den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich; giebt die LIEBERMANN'sche Reaction. Bei 100° bräunt er sich und schmilzt bei 113—114° unter Zersetzung. Wird er mit 3 Thln. absolutem Alkohol erwärmt, so verwandelt er sich unter Entbindung von Stickoxyd in Chinondihydrürdicarbonsäureester, $C_{12}H_{14}O_6$ (gelbe Nadeln; Schmp. 132·5°) wird er mit Wasser erwärmt, so liefert er α-Oximidopropionsäureester, $C_5H_9NO_3$ (Schmp. 95°); beim Stehen mit wenig Wasser geht er in Oximidoätherbernsteinsäure über (Schmp. 110—111° unter Uebergang in α-Oximidopropionsäureester (160).

Mit Phenylhydrazin bildet der Succinylobernsteinsäureester zwei isomere Verbindungen, $C_{24}H_{28}N_4O_4$ (169, 170, 171); die eine derselben bildet weisse Nadeln, die bei 135—140° sich gelb färben, bei 145° zusammensintern und bei 165° unter Gasentwicklung schmelzen; die zweite ist ein gelbes, mikrokrystallinisches Pulver vom Schmp. 208°. Beide Körper sind gegen Säuren und Alkalien unbeständig; die bei 165° schmelzende, weisse Verbindung geht beim Trocknen auf dem Wasserbade, beim Erhitzen in alkoholischer Lösung, sowie beim Erhitzen in einer Lösung von Valeriansäure in den gelben, isomeren Körper über.

Succinylobernsteinsäureester vereinigt sich mit p-Toluidin bei 200° unter Alkohol und Wasseraustritt zu einer bei 263° schmelzenden Verbindung $C_{31}H_{33}N_3O_3$, die durch ausserordentliche Unlöslichkeit und Beständigkeit ausgezeichnet ist (173).

Chinonhydrodicarbonsäure, $\begin{matrix} CHCOCHCOOH \\ | \\ CHCO \cdot CHCOOH \end{matrix}$, wird, mit Wasser zum Brei angerieben, durch Bromdampf in Tetrabromchinon übergeführt (174).

Aethylester, $\begin{matrix} CHCO \cdot CH \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CHCOCHCOOC_2H_5 \end{matrix}$. Wird der Ester, fein gepulvert mit der 30fachen Menge absoluten Aethers (175), oder besser mit absolutem Alkohol- (176) übergossen und in die Flüssigkeit trockene, salpetrige Säure eingeleitet, so scheidet sich beim Stehen über Schwefelsäure Dioxychinondicarbonsäureester (Dioxychinonterephtalsäureester), $C_6O_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$, in gelben Prismen vom Schmp. 151° aus, der in schwach alkalischer Lösung durch schweflige Säure in Tetraoxyterephtalsäureäthylester, $C_6(OH)_4(CO_2C_2H_5)_2$ (Schmp. 178°), übergeführt wird (176). Durch Einwirkung von Chlor wird der Dioxychinondicarbonsäureester in Tetrachlordiketoadipinsäureester, $COOC_2H_5 \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot COOC_2H_5$ (Schmp. 93°) übergeführt (177).

Dichlorchinondicarbonsäureester, $C_6O_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Chinonhydrodicarbonsäureester oder auf Succinylobernsteinsäureester (177). — Grüngelbe Nadeln (aus Eisessig oder Chloroform) vom Schmp. 195°. Geht durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in

Dichlorhydrochinondicarbonsäureester (Dichlordioxyterephtalsäureester), $C_6{<}^{(OH)_2}_{Cl_2}(COOC_2H_5)_2$, über. Derselbe bildet lange, weisse, dünne, sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmp. 123° und ist in Aether leicht löslich. Er geht beim raschen Abkühlen des Schmelzflusses in gelbgrüne, dichroitische Tafeln von

Dichlor-Chinonhydrodicarbonsäureester, $C_6\begin{matrix} / O_2 \\ - H_2 \\ \backslash Cl_2 \end{matrix}(COOC_2H_5)_2$, über, die sehr unbeständig sind und sich leicht in die farblosen Nadeln zurückverwandeln.

In dem Dichlorchinondicarbonsäureester sind die beiden Chloratome sehr beweglich. Verdünnte Natronlauge bewirkt Bildung von Dioxychinondicarbonsäureester, alkoholisches Ammoniak erzeugt

p-Diamidochinondicarbonsäureester, $C_6O_2(NH_2)_2(COOC_2H_5)_2$, goldglänzende Blättchen, die sich, ohne zu schmelzen, bei 270° zersetzen.

Anilin erzeugt

Dianilidochinondicarbonsäureester, $C_6O_2(NHC_6H_5)_2 \cdot (COOC_2H_5)_2$, in prachtvoll granatrothen, diamantglänzenden Krystallen vom Schmp. 246°.

Hydrat des Chinonhydrodicarbonsäureesters, $C_{12}H_{14}O_6 + 2H_2O$, bildet sich beim Einwirken von Bromdämpfen auf Succinylobernsteinsäureester. Schmp. 113°. Geht beim Kochen mit Alkohol in Chinonhydrodicarbonsäure über (177).

Dichlorchinonhydrodicarbonsäure, $C_6O_2Cl_2(COOH)_2H_2 + 2H_2O$, grüngelbe Nadeln, geht über Schwefelsäure in

Dichlorhydrochinondicarbonsäure, $C_6(OH)_2Cl_2(COOH)_2$, ein weisses Pulver (177), über.

Dibromhydrochinondicarbonsäureester, $C_6(OH)_2Br_2(COOC_2H_5)_2$, entsteht durch Einwirkung von Bromdampf auf Chinonhydrodicarbonsäureester oder auf Succinylobernsteinsäureester; er bildet lange, farblose, prismatische Nadeln (aus Alkohol und Aether) vom Schmp. 157°. Durch rasche Abkühlung

des Schmelzflusses oder durch Sublimation in einer Glasröhre, durch die ein langsamer Luftstrom geleitet wird, geht er in die labile Form des

Dibromchinonhydrodicarbonsäureesters, $C_6O_2Br_2(CO_2C_2H_5)_2H_2$, welche gelbe, tafelförmige Krystalle bildet, über (178).

Die dem Ester zugehörige freie Säure, $C_6H_2O_2Br_2(CO_2H)_2$, existirt ebenfalls in zwei verschiedenen Erscheinungsformen.

Dibromchinondicarbonsäureester, $C_6O_2Br_2(COOC_2H_5)$, bildet sich bei Einwirkung von Brom, am besten im Sonnenlichte, auf Dibromhydrochinondicarbonsäureester; entsteht auch durch Oxydation des letzteren mit concentrirter Salpetersäure. — Er bildet goldglänzende, gelbe Blättchen (aus Benzol) vom Schmp. 221°, ist in Alkohol und Aether schwer, in Chloroform und Benzol leicht löslich. Durch wässrige Alkalien geht er besonders leicht bei gelindem Erwärmen in Dioxychinondicarbonsäureester und durch Ammoniak in Diamidochinondicarbonsäureester über, welcher seinerseits durch Zinn und Salzsäure in

Diamidochinonhydrodicarbonsäureester, $C_6O_2(NH_2)_2(COOC_2H_5)_2H_2$ übergeht. Rothe Krystallnadeln (178).

Chlorhydrat, $C_6O_2(NH_2)_2(COOC_2H_5)_2H_2 \cdot 2HCl$, bildet lange, citronengelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln.

Zinndoppelsalz, $C_6H_2O_2(NH_2)_2(COOC_2H_5)_2$, $SnCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt in langen, gelben Nadeln.

Diacetat, $C_6H_2O_2(NH \cdot COCH_3)_2 \cdot (COOC_2H_5)_2$, bildet farblose, perlmutterglänzende Nädelchen vom Schmp. 236°. Fällt aus der Lösung in Natronlauge durch Säuren unverändert aus.

Tetraacetat, $C_6(O \cdot COCH_3)_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Schmp. 206°. Geht beim Lösen in Alkali in das Diacetat über.

Hydroxylamin erzeugt aus Chinonhydrodicarbonsäureester bei Vermeidung eines starken Ueberschusses von Alkali Dioxyterephtaldihydroxamsäure,

$$C_6H_2 \begin{cases} (OH)_2 \\ (CO \cdot NHOH)_2 \end{cases} + H_2O,$$

und Tetrahydrodioxyterephtalsäure, $C_8H_{10}O_6$ (Schmp. und völlige Zersetzung bei 189—191°) (163).

Bernsteinsäureanhydrid, $\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} \!\!>\! O$, kann dargestellt werden durch Einwirkung von Salpeter oder Bleinitrat auf Succinylchlorid (91). — Bei der Destillation mit Phosphorpentasulfid liefert Bernsteinsäureanhydrid Thiophen; dasselbe erhält man auch bei der Destillation von Natriumacetat und Phosphortrisulfid (92).

Lässt man m-Amidophenol oder besser dessen Substitutionsprodukte, speciell Dimethyl- oder Diäthyl-m-amidophenol, auf Bernsteinsäureanhydrid mit oder ohne Anwendung eines wasserentziehenden Mittels einwirken, so erhält man Produkte, welche für Woll- und Seidefärbung so gut wie unbrauchbar sind, aber im Gegensatz zum Rhodamin Baumwolle, tannirte, wie auch mit zinnsaurer Thonerde vorgebeizte, sowie Papier und alle vegetabilischen Fasern prachtvoll bläulichroth bis violettroth, und zwar 6—8 mal stärker als Rhodamin färben (93).

Erhitzt man äquimolekulare Mengen von Bernsteinsäureanhydrid, p-, m-, o-Chlorbenzaldehyd und Kaliumacetat 6 Stunden lang auf 120—140°, so erhält man

o-, m-, p-Chlorphenylparaconsäure, $C_{11}H_9ClO_4$, die beim Erhitzen das entsprechende Chlor-α-Naphtol liefert (94); aus Acetaldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Acetanhydrid entsteht Methylparaconsäure (*a* + *a*).

Succinylchlorid, $C_4H_4O_2 \cdot Cl_2$ (95), bildet beim Behandeln mit Benzol und Aluminiumchlorid zwei isomere Körper

$$C_2H_4\begin{matrix}\diagup COC_6H_5\\ \diagdown COC_6H_5\end{matrix} \text{ und } C_2H_4\begin{matrix}\diagup C(C_6H_5)_2\\ \diagdown CO\end{matrix}\!\!>O \text{ (96, 97),}$$

denen vielleicht zwei ähnlich constituirte Chloride,

$$C_2H_4\begin{matrix}\diagup COCl\\ \diagdown COCl\end{matrix} \text{ und } C_2H_4\begin{matrix}\diagup CCl_2\\ \diagdown CO\end{matrix}\!\!>O,$$

entsprechen.

Lässt man Succinylchlorid in eine wohl gekühlte Ammoniaklösung tropfen, so trübt sich die Lösung nach wenigen Minuten unter Abscheidung von Succinamid. Wird die davon filtrirte Flüssigkeit im Vacuum verdunstet, mit absolutem Alkohol ausgezogen und die so erhaltene Lösung mit dem gleichen Volum Aether versetzt, so scheidet sich ein schweres, gelbes Oel aus, das nach längerer Zeit erstarrt. Es ist ein Amid, $C_2H_4\begin{matrix}\diagup C=(NH_2)_2\\ \diagdown COO\end{matrix}$, das sehr hygroskopisch ist und unter 100° schmilzt; die wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat einen krystallinischen Niederschlag, $C_2H_4 \cdot C_2O_2 \cdot N \cdot Ag$ (96).

Beim Erhitzen von Succinylchlorid mit Phosphorchlorid entsteht flüssiges α- und in grossen, tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 41° β-Dichlormaleïntetrachlorid, C_4Cl_6O (98).

Succinamid, $C_4H_4O_2(NH_2)_2$. Schmp. 242—243° (101). Verbrennungswärme für 1 Mol. bei constantem Druck = 439·2 Cal. (100). Es löst sich in 160 Thln. Wasser von 9° (101).

Succindimethylamid, $C_4H_4O_2(NHCH_3)_2$, wird durch gelindes Erwärmen von Bernsteinsäureester mit wässrigem Methylamin in geschlossenem Gefässe bis zur Lösung, Eindampfen und Umkrystallisiren aus siedendem Benzol dargestellt. Schmp. 175°. Löst sich in Salpetersäure unter Erwärmung, später beginnt Stickoxydulentwicklung; wird nach dem Aufhören derselben mit Soda neutralisirt und destillirt, so geht Methylnitrat über und Bernsteinsäure bleibt zurück (102).

Succintetramethylamid, $C_4H_4O_2N_2(CH_3)_4$, durch Einwirkung von Succinylchlorid auf eine ätherische Dimethylaminlösung dargestellt, krystallisirt aus Aether in durchsichtigen Krystallen, theils in weissen, welche Wasser zu enthalten scheinen. Es ist in Wasser, Alkohol und Benzol leicht löslich, weniger in Aether, noch weniger in Petroläther; in Salpetersäure löst es sich ohne Gasentwicklung; die nach einigen Stunden mit Wasser vermischte und mit Soda neutralisirte Lösung enthält Bernsteinsäure und giebt an Aether Mononitrodimethylamin ab (102).

Succinphenylamid, $C_4H_4O_2 \cdot (NH_2)(NHC_6H_5)$, löst sich, wenn man es mit 1 Mol. Brom in Kalilauge zusammenbringt, leicht auf; Säuren fällen aus der Lösung das Bromamid, $C_4H_4O_2(NHBr)(NHC_6H_5)$, das sich ausserordentlich leicht durch Wasser, Alkohol, Aceton in Succinparabromphenylamid, $C_4H_4O_2(NH_2)(NHC_6H_4Br)$, umlagert; dieselbe Umwandlung vollzieht sich beim Erhitzen des Bromamids auf 200°.

Das Succinparabromphenylamid bildet Nadeln oder Tafeln vom Schmp. 213 bis 215°, ist in Aether und Benzol sehr wenig, etwas mehr in heissem Wasser, in kochendem Aceton und Alkohol leicht löslich.

Beim Kochen mit Alkali geht das Amid unter Entwicklung von Ammoniak in die

Succinparabromphenylaminsäure, $\begin{array}{l}CH_2-CO-NH-C_6H_4Br\\ |\\ CH_2-COOH\end{array}$, über. Schmp. 186—187° (103).

Erwärmt man das Amid dagegen nur gelinde mit Alkali, so geht es über in die Phenyl-β-ureïdopropionsäure, $CO\begin{array}{l}\diagup NHC_6H_5\\ \diagdown NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH\end{array}$ (Schmp. 171 bis 172°) (103).

Succinaminsäure, $\begin{array}{l}CH_2\cdot CONH_2\\ |\\ CH_2\cdot COOH\end{array}$, wird gewonnen durch Einwirkung von Barytwasser auf Succinimid (104, 105); durch Zersetzen der Nitrosoglutarsäure, $COOH-C(NOH)-CH_2-CH_2\cdot COOH$ (Schmp. 152°), mittelst Acetanhydrid (106); sowie durch Erhitzen der Nitrosoglutarsäure auf 152° (105).

Darstellung aus Succinimid: In eine kaltgesättigte, auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von Succinimid in Wasser wird etwas mehr als die berechnete Menge vor dem Gebrauche titrirten Barytwassers (1 Mol. Imid zu ½ Mol. Barythydrat) in kleinen Portionen eingetragen, wobei man vor jedem neuen Zusatz das Verschwinden der alkalischen Reaction abwartet. Man zerlegt dann mit Schwefelsäure, dampft das Filtrat vom Baryumsulfat zur Trockne ein und zieht den Rückstand 4—5 Mal mit heissem Aceton aus.

Aus der Acetonlösung krystallisirt die Succinaminsäure in schönen Nadeln vom Schmp. 156—157° aus (105). Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich, sehr schwer dagegen in absolutem Alkohol, Ligroïn und Benzol. In heissem Aceton ist sie reichlich löslich und krystallisirt daraus in weissen Nadeln, während sie aus Wasser in häufig gut ausgebildeten, theils tafel-, theils nadelförmigen Krystallen gewonnen wird.

Auf dem Wasserbade können Succinaminsäurelösungen ohne wesentliche Zersetzung eingedampft werden, während bei mehrstündigem Kochen mit Wasser Ammoniumsuccinat entsteht. Beim Erhitzen zersetzt sich die Säure bei 200° glatt in Wasser und Succinimid.

Charakteristisch ist das succinaminsaure Baryum: Das aus der Säure und Baryumcarbonat dargestellte Salz zersetzt sich beim Eindampfen der concentrirten Lösung in bernsteinsaures Baryum, während es in verdünnter Lösung beim Eindampfen weit beständiger ist. Engt man im Vacuum ein, so erhält man das Baryumsalz als syrupöse Masse, die nach mehrstündigem Stehen an der Luft in Warzen anschiesst. Wird das Salz wieder gelöst, so kann es durch überschüssigen Alkohol gefällt werden und zwar in feinen, verfilzten, charakteristischen Krystallflittern.

Succinaminsäurenitril, $CN\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CONH_2$, wird durch mehrstündiges Erhitzen von Aethylencyanid mit alkoholischem Ammoniak auf 110° dargestellt. — Es bildet klinorhombische Krystalle, die kaum in Alkohol, nicht in Aether etc. löslich sind, durch Kochen mit Wasser unter Ammoniakentwicklung zerfallen, zwischen 210—220°, ohne zu schmelzen, unter Bräunung zerfallen und durch kochende Kalilauge in Ammoniak und Bernsteinsäure zerlegt werden (107).

Nitritosuccinaminsäureäthylester, $\begin{array}{l}C-CONH_2\\ |\!\!>N\\ CH-COOC_2H_5\end{array}$, entsteht durch Behandeln des Silbersalzes des p-Oximidobernsteinsäureesters (s. u.) mit Jodäthyl und des so dargestellten Nitrilobernsteinsäurediäthylesters, $\begin{array}{l}C-COOC_2H_5\\ |\!\!>N\\ CH-COOC_2H_5\end{array}$, mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak (108). — Der Ester bildet glänzende rhombische Tafeln (aus Alkohol und Eisessig) vom Schmp. 166—167°.

Durch Bromiren erhält man ein bei 140° unter Zersetzung schmelzendes Bromid, $C_6H_7N_2O_3Br$. Durch Reduction mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung Asparagine.

Nitrilosuccinaminsäure, $(C_2H\cdot N)\langle^{CONH_2}_{COOH}$ (122).

Ammoniumsalz, $(C_2H\cdot N)\langle^{CONH_2}_{COONH_4}$, zersetzt sich bei 190—191°.

Silbersalz, $(C_2H\cdot N)\langle^{CONH_2}_{COOAg}$.

Methylester, $(C_2H\cdot N)\langle^{CONH_2}_{COOCH_3}$. Schmp. 169—170°.

Monobromnitritosuccinaminsäuremethylester, $(C_2Br\cdot N)\langle^{CONH_2}_{COOCH_3}$. Schmelzpunkt 157—158°.

Aethylester, $(C_2BrN)\langle^{CONH_2}_{COOC_2H_5}$.

Phenylendiaminsuccinaminsäure, $C_6H_4 = [-NH - C_4H_4O_2(OH) - NH_2]$, entsteht durch Einwirkung von salzsaurem m-Phenylendiamin auf Bernsteinsäure. Dasselbe geht durch Einwirkung von Methyljodid in

m-Succinamidotrimethylammonium, $C_6H_4 = [-NHC_4H_4O_3 - N(CH_3)_3] + 1\frac{1}{2}H_2O$, über; es bildet weisse, sechsseitige Tafeln oder Prismen, die in Wasser leicht löslich sind (109).

Succinanilid, $C_4H_4O_2(NHC_6H_5)_2$, bildet bei der Destillation mit Zinkstaub Indol (110).

Aethylphenylaminsuccinid,

$$[(C_6H_5)(C_2H_5)N]_2 = \overline{C - (O) - CH_2 - CH_2 - C}O,$$

wird durch Erhitzen von Bernsteinsäure und Aethylanilin auf 270° dargestellt. Es bildet glänzende Nadeln vom Schmp. 106° und wird durch Kochen mit starker Kalilauge in seine Componenten zerlegt (111).

Methylphenylaminsuccinid,

$$[(C_6H_5)(CH_3)N]_2 = \overline{C - (O) - CH_2 - CH_2 - C}O,$$

bildet sich bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol. Bernsteinsäure und 2 Mol. Methylanilin auf 235°. — Es bildet glänzende Tafeln (aus verdünntem, heissem Alkohol), kleine Prismen (aus Aether). Schmp. 156·5° (111).

Amidobernsteinsäure, Asparaginsäure, $C_2H_3(NH_2)(COOH)_2$, ist gefunden worden in Rübenschösslingen (265); bei der Zersetzung des Eiweisses der Kürbiskerne und der gelben Lupine mit Salzsäure oder Barytwasser (266); sie entsteht aus Diazobernsteinsäure mittelst Zinkstaub und Eisessig (270); aus Fumar- und Maleïnsäure durch alkoholisches Ammoniak (270); durch Reduction des Oxims des Oxalessigesters mit Natriumamalgam (272, 275, 276).

Darstellung. 100 Grm. gepulvertes Asparagin werden in einem Kolben mit Salzsäure (2 Mol.) übergossen, am Rückflusskühler allmählich zum Kochen erhitzt und 2—3 Stunden im Kochen erhalten. In die erkaltete Flüssigkeit lässt man Ammoniakwasser einfliessen, worauf sich die Säure in kleinen, farblosen Kryställchen ausscheidet. Ausbeute aus 100 Grm. Asparagin 80 bis 82 Grm. Säure (273).

Die optisch aktive Säure wird durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf 170—180° inaktiv (274). Kohlensaure Alkalien bewirken eine Umkehrung der Rotationsrichtung (278). Asparaginsäure verbindet sich mit Benzolsulfonchlorid zu $(HOCO)_2C_2H_3NHSO_2C_6H_5$, rhomboïdähnliche Krystalle (277).

Das Kaliumsalz, welches schwach links dreht, wird durch Bleiessig stark rechtsdrehend; Alkohol erhöht das Drehungsvermögen bedeutend (279).

Salzsaurer Asparaginsäuredimethylester bildet glänzende, stark hygroskopische Prismen.

β-Monoäthylätherasparaginsäure, $COOC_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$.

Darstellung. 5 Grm. Oxim des Oxalessigesters werden in 50 Grm. Wasser mit so viel Alkohol versetzt, dass eine klare Lösung entsteht, mit Essigsäure angesäuert und nach und nach die 6 fache Menge 5 proc. Natriumamalgam zugegeben. Es ist dafür zu sorgen, dass die Lösung stets sauer bleibt, und keine Erwärmung eintritt. Man filtrirt, versetzt mit Kupferacetat und überlässt der freiwilligen Verdunstung, wobei sich das Kupfersalz der β-Monoäthylätherasparaginsäure allmählich abscheidet, das nach 3—4 Wochen gesammelt und mehrmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt wird. Das Salz wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Krystallblättchen oder seideglänzende Nadeln, die gegen 200° unter Zersetzung schmelzen (281, 296) Der Ester ist identisch mit dem bei Esterificirung der aus dem natürlichen Asparagin erhaltenen Asparaginsäure, und wie dieser giebt er bei Amidirung mit alkoholischem Ammoniak bei 90° zwei physikalisch isomere Asparagine, von denen das linksdrehende die Dichte 1·548, 1·552 (297); das rechtsdrehende 1·528 (bezogen auf Wasser von 4°) hat (298).

α-Monoäthylätherasparaginsäure, $COOC_2H_5 \cdot CHNH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, wird erhalten, wenn man aus dem Oxalessigester eines der Aethyle mit der berechneten Menge Natriumäthylat herausnimmt und dann mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung reducirt.

Der Ester schmilzt unter Zersetzung bei 165°, ist leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung ist optisch-inaktiv. Er bildet farblose, durchsichtige Krystalle des monoklinen Systems ($a:b:c$ = 1·8822:1:1·8883), β = 88° 15'; vollkommene Spaltbarkeit nach (100). Geht bei 5—6stündigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100 bis 105° in α-Asparagin über (296, 298).

Salzsaurer Asparaginsäuremonoäthylester, $CH_2(COOH) \cdot CH(NH_2)CO_2C_2H_5 \cdot \frac{1}{2}HCl$, bildet grosse, farblose Nadeln vom Schmp. 199° (280).

Diäthylester. Chlorhydrat, $CH_2(CO_2C_2H_5) \cdot CH(NH_2)CO_2C_2H_5 \cdot HCl$, bildet concentrisch gruppirte, bei 95° erweichende Nadeln (aus Alkohol) (280). Zerfliesslich.

Nur die 2 Alkyle enthaltenden Ester geben beständige Diazoderivate (280).

Asparaginsäureimid entsteht beim Erhitzen von Brombernsteinsäureester (s. d.) mit alkoholischem Ammoniak auf 105—110°. Geht mit wässrigem Ammoniak bei 100° in Asparagin über (282).

β-Asparagin, Amidosuccinaminsäure (s. o.), $C_2H_3(NH_2)CO \cdot NH_2CO_2H$ (283—288), findet sich in Rübenschösslingen (265); in den Kürbiskeimlingen (266); in den Sprossen von *Acer pseudoplatanus* und *campestre*, von *Betula alba*, *Fagus silvatica*, *Populus nigra* und *Vitis vinifera* (268); in jungen Kartoffelknollen (269). Es entsteht durch Reduction von Nitrilosuccinaminsäureester (s. d.) mit Natriumamalgam (290). Verbrennungswärme 451800 Cal. pro Mol.; Bildungswärme 200200 Cal. (289). Geht durch Einwirkung von Jodmethyl in Fumaraminsäure, $COOH \cdot C_2H_2 \cdot CONH_2$, über (291).

Die Lösungen des Asparagins sind optisch aktiv; sie drehen links; Bleiessig bewirkt einen Umschlag nach rechts (292).

Das optisch aktive Asparagin existirt jedoch nicht nur in dieser links drehenden, sondern auch in einer physikalisch isomeren Form; beide unterscheiden sich durch die verschiedene Hemiedrie, entgegengesetztes Rotationsvermögen und durch den Geschmack. Beide Formen lassen sich leicht herstellen aus inaktiver Asparaginsäure durch Esterificirung und nachherige Be-

handlung mit Ammoniak (293). Die rechtsdrehende Modification ist in Wickenkeimlingen gefunden worden (294); cf. Asparaginsäure.

Pikrat, $C_4H_8N_2O_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$, bildet Prismen, die sich bei 180° zersetzen (295).

α-Asparagin, $CONH_2 \cdot CHNH \cdot CH_2CO_2H + H_2O$, inaktives Asparagin (296, 298) (Darst. s. o.), bildet aus Wasser glänzende Prismen des triklinen Systems ($a:b:c = 1{\cdot}5959:1:0{\cdot}5668$; $A = 91° 91'$; $B = 113° 12'$; $C = 83° 48'$). Die wässrige Lösung ist optisch inaktiv. Die Krystalle zeigen keinen bestimmten Schmelzpunkt: sie werden bei 118—120° undurchsichtig, färben sich über 200° gelb und zeigen bei 213—215° ein Maximum der Zersetzung. Leicht löslich in Wasser mit saurer Reaction, fast unlöslich in Alkohol und Aether; vertreibt Essigsäure aus ihren Salzen.

β-Aethylasparagin, $CONHC_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$, wird als Aethylenaminsalz aus β-Asparaginsäuremonoäthylester bei 5-6stündigem Erhitzen im Rohr mit mit Aethylamin gesättigtem Alkohol in Form eines weissen, krystallinischen Niederschlags erhalten; aus heissem Wasser umkrystallisirt, stellt es silberglänzende, fettig anzufühlende Blättchen dar, die von Wasser nicht benetzt werden und gegen 255° unter Zersetzung schmelzen. Es wird ins Kupfersalz überführt und daraus das β-Aethylasparagin in Form feiner, glänzender Blättchen, die unter Zersetzung bei 258—260° schmelzen, gewonnen. Entwickelt mit 30 % Kalilauge Aethylamin. Beim Erhitzen zerfällt es in die Componenten. Die wässrige Lösung ist inaktiv (298).

β-Allylasparagin, $CONHC_3H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot COOH$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser), die bei 258—261° (298).

Kupfersalz ist ein himmelblauer Niederschlag.

Allylaminsalz zersetzt sich zwischen 260—268° (298).

Succinimid, $\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>\!NH$, geht, wenn es bei 0° bis —10° mit Ammoniak gesättigt und darauf im Einschmelzrohr auf 100—200° erhitzt wird, in Succinamid über (112); bei der Reduction mit Natrium und Alkohol bei Siedetemperatur bildet sich Pyrrolidin (113, 114). Chlorkalk wirkt auf Succinimid ein unter Bildung eines Körpers $ClN = [-CO-CH_2-CH_2-CO-]$, der farblose, grosse Krystalle (aus Benzol) vom Schmp. 148° bildet und durch Salzsäure, Alkalien etc. leicht wieder in Succinimid übergeht (115).

Allylsuccinimid, $C_2H_4-[CO-N(C_3H_5)-CO]$, entsteht durch Einwirkung von Allylsenföl auf Bernsteinsäure als helle Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Siedep. 244—245° unter 730 Millim. Druck. Wenig löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol und Aether (116). Spec. Gew. bei 0° = 1 1543.

Phenylsuccinimid, $C_2H_4-[CO-N(C_6H_5)-CO]$, entsteht ebenso aus Bernsteinsäure und Phenylsenföl (neben Succinanilid (116).

Wird Bernsteinsäure einer wässrigen Lösung von Aethylendiamin zugefügt, so vereinigt sie sich mit 1 Mol. des letzteren zu einer in Prismen krystallisirenden, in Wasser leicht löslichen, in Alkohol und Aether unlöslichen Verbindung. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, geht dieselbe unter Wasserabspaltung über in

Aethylendisuccinimid, $(C_2H_4 \cdot C_2O_2 \cdot N-CH_2)_2$. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in Nadeln und Prismen vom Schmp. 250—251° und dem Siedepunkt 395°, ist sublimirbar, wenig löslich in Aether und Benzol. Bei der Destillation mit Zinkstaub und Kalihydrat liefert es ein die Pyrrolreaction mit Fichtenholz gebendes Destillat. Beim Erwärmen mit Barytwasser geht es in das Baryumsalz der

Aethylendisuccinaminsäure, $(CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_2H_4\cdot COOH)_2$, über. Die freie Säure krystallisirt aus Wasser in farblosen, quadratischen Platten vom Schmp. 184—185°; ist leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Warme, verdünnte Säuren verwandeln sie wieder in das Diimid (80).

Teträthylsuccinimidin entsteht bei 10—12 tägigem Stehen von salzsaurem Succinimidoäther, $\begin{matrix} CH_2\cdot C\begin{smallmatrix}=NH \\ -OC_2H_5\end{smallmatrix} \\ | \\ CH_2\cdot C\begin{smallmatrix}-OC_2H_5 \\ =NH\end{smallmatrix}\end{matrix}\cdot 2HCl$, mit dem gleichen Gewichte Alkohol verdünntem Diäthylamin. Man filtrirt vom ausgeschiedenen Salmiak ab, entfernt durch Ausfrieren Diäthylaminchlorhydrat und verwandelt das nicht krystallisirende Filtrat in des Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{23}N_3\cdot HCl)_2PtCl_4$, das in gelbrothen, glänzenden, flachen, spitzen Prismen vom Schmp. 202° krystallisirt. Das Salz ist auch in heissem Wasser ziemlich schwer löslich (117).

Tetrapropylsuccinimidin entsteht ebenso wie das vorige aus salzsaurem Succinimidoäther und Dipropylamin. Aus der concentrirten Lösung des Chlorhydrats wird durch Salpetersäure

das Nitrat, $C_{16}H_{31}N_3\cdot 2HNO_3$, in farblosen, grossen Prismen vom Schmp. 53° erzeugt. Das Salz ist in reinem Wasser sehr leicht, in Salpetersäure und Salzlösungen schwer löslich.

Das Chloroplatinat, $(C_{16}H_{31}N_3)_2\cdot 2HCl\cdot PtCl_4$, ist in Wasser schwer löslich; es krystallisirt daraus in breiten, flachen, spiessigen, hellgelben Krystallen vom Schmp. 174° (117).

Diphenylaminsuccineïn, $(C_6H_5)_4N_2=[-C-CH_2-CH_2-CO-O-]$, entsteht neben Alkohol beim Erhitzen von Bernsteinsäureester mit Diphenylamin; ferner neben diphenylsuccinaminsaurem Diphenylamin (s. u.) beim Erhitzen von 1 Mol. Bernsteinsäure oder Bernsteinsäure-Anhydrid mit 2 Mol. Diphenylamin. Das Reactionsprodukt wird mit Aether ausgezogen, wobei das Succineïn zurückbleibt. Es bildet (aus Alkohol und Essigsäure) glänzende Blättchen resp. Nädelchen vom Schmp. 234°. Kochende, concentrirte Kalilauge spaltet es in die Componenten. Concentrirte Salpetersäure erzeugt eine Nitroverbindung. Die alkoholische Lösung giebt mit Kalihydrat ein nur in dieser Lösung beständiges violettes Salz, welches Wasser in ein oranges Kaliumsalz überführt, das aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt (118).

Diphenylsuccinaminsäure, $C_2H_4(COOH)CON(C_6H_5)_2$, wird als Diphenylaminsalz der obigen Reactionsmasse durch Aether entzogen. Die Säure bildet grosse, glänzende, rhombische, bei 119° schmelzende Blätter (aus 1 Thl. Alkohol und 3 Thln. Wasser), ist ziemlich leicht in Benzol, schwerer in Aether, schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol löslich (118).

Salze. Silbersalz, $C_2H_4(COOAg)CON(C_6H_5)_2$, löst sich leicht in Wasser. Das Kupfersalz ist ein grüner, das Bleisalz ein weisser, das Cobaltsalz ein rosafarbener, das Nickelsalz ein apfelgrüner, das Eisenoxydulsalz ein dunkelgelber Niederschlag.

Benzambernsteinsäure, $C_2H_4(COOH, CO, NH-C_6H_4-COOH)$ (119), wird durch Verseifen ihres Esters (s. u.) mit Barytwasser und Zerlegen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure gewonnen. — Sie schmilzt bei 222—223° unter Zerfall in Wasser und Succinylamidobenzoësäure, $C_2H_4(CO)_2N\cdot C_6H_4COOH$.

Benzambernsteinsäureäthylester, $C_2H_4(COOC_2H_5\cdot CONHC_6H_4COOH)$, wird durch zweitägiges Kochen von 10 Thln. Amidobenzoësäure, 20 Thln. Bernsteinsäureester und 10 Cbcm. Alkohol dargestellt. Er bildet aus siedendem

Alkohol glänzende, bei 174° schmelzende Schüppchen. Durch Ammoniak wird er in das Ammoniumsalz des Benzamsuccinamids, $C_2H_4(CONH_2, CONHC_6H_4 - COOH)$ übergeführt, das sich beim Ansäuern ausscheidet und bei 228—229° schmilzt; Anilin erzeugt Benzamsuccinanilid, $C_2H_4(CONHC_6H_5-CONH - C_6H_4 - COOH)$, vom Schmp. 252° oder bei längerer Einwirkung Alkohol, Succinanilid und Amidobenzoësäure resp. Amidobenzanilid (119).

α-Oximidobernsteinsäure, $(C_2H_2NOH{<}^{COOH}_{COOH}$ (120, 121), wird durch Verseifen des Monoäthylesters mit einem Molekül alkoholischen Natrons erhalten. — Sie bildet kleine, harte Krystalle, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether weniger löslich sind. Bei 125° schmilzt sie unter Zerfall in Cyanessigsäure, Wasser und Kohlendioxyd. Färbt sich mit Eisenchlorid in concentrirter Lösung braun.

Darstellung (121). Man löst den Monoäthylester in Alkohol und versetzt die Lösung mit einer concentrirten, wässrigen Auflösung von drei Molekülen Natron. Nach kurzem Stehen trübt sich die Flüssigkeit und trennt sich in zwei Schichten. Die untere, welche das durch Alkohol ausgefällte, sehr hygroskopische Natronsalz der Säure enthält, wird angesäuert und mit Aether mehrmals ausgezogen; aus dieser Lösung wird die Säure durch Ligroïn gefällt.

Die α-Säure ist in wässriger, alkalischer, saurer Lösung beständig und lässt sich aus Wasser umkrystallisiren; beim Erhitzen mit Wasser im Einschmelzrohr auf 130° zersetzt sie sich und bildet dieselben Produkte wie beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt Umlagerung in die isomere β-Säure (s. u.); derselbe Effekt wird durch Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid erzielt.

α-Oximidobernsteinsäuremonoäthylester (α-Oximidoätherbernsteinsäure), $(C_2H_2 \cdot NOH){<}^{COOC_2H_5}_{COOH}$, entsteht (120) durch Zersetzung des Dinitrososuccinylobernsteinsäureesters durch Wasser. — Er bildet feine, weisse Nadeln, die in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und heissem Chloroform leicht, in kaltem Chloroform sowie in Benzol kaum löslich sind. Färbt sich in ganz concentrirter Lösung mit Eisenchlorid braun, in verdünnter Lösung gelb. Schmilzt bei 107° unter Zerfall in Kohlendioxyd und Oximidopropionsäureester; zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser in gleichem Sinne schon bei 80°. Wird eine Lösung des Esters 24 Stunden mit concentrirter Schwefelsäure stehen gelassen, darauf mit Eiswasser verdünnt nnd ausgeäthert, so erhält man als Rückstand den β-Säureäthylester (Schmp. 54°). Dieselbe Umlagerung wird durch Acetylchlorid und Acetanhydrid erzielt.

β-Oximidobernsteinsäure $(C_2H_2 \cdot NOH){<}^{COOH}_{COOH}$ (122, 121), entsteht durch Zersetzung ihres Natrium- oder ihres Baryumsalzes durch Säuren.

Darstellung. 10 Grm. Oxalessigäther werden mit einer concentrirten Lösung von 2·2 Grm. Natron versetzt und darauf mit einer concentrirten Lösung von 4 Grm. Hydroxylaminchlorhydrat auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt. Dann wird eine Lösung von 4·8 Grm. Natron hinzugefügt und die Mischung so lange stehen gelassen, bis die rothe Farbe in gelb übergegangen ist, dann unter guter Kühlung vorsichtig angesäuert und wiederholt ausgeäthert. Ausbeute 3—4 Grm. reine Säure.

Die Säure scheidet sich beim Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum in kleinen, weissen Rosetten vom Schmp. 88° aus. Sie ist bedeutend schwerer löslich in Wasser, Alkohol und Aether als die α-Säure, unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther. Sie röthet sich sowohl in fester Form als in wässriger

Lösung und nimmt, völlig trocken, beim Stehen im Vacuum beständig an Gewicht ab. Eisenchlorid färbt die Lösung blau (charakteristisch und sehr empfindlich!). Die Säure zersetzt sich äusserst leicht beim Erhitzen, sowie in wässriger Lösung unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Bildung von Cyanessigsäure. Acetylchlorid führt die Säure in ihr Anhydrid (s. u.), Essigsäureanhydrid in dessen Acetat über.

Salze. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure giebt mit den meisten Metallsalzen, besonders mit denen der alkalischen Erden, weisse Fällungen.

Silbersalz, $(C_2H_2)(NOH)(COOAg)_2$, ist sehr explosiv.

Das Natriumsalz, $(C_2H_2\cdot NOH){<}^{COONa}_{COONa}$, wird durch Einwirkung zweier Moleküle Natriumäthylat auf das Oxim des Oxalessigesters erhalten.

Das Baryumsalz, $(C_2H_2NOH){<}^{COO}_{COO}{>}Ba$, entsteht auch durch Behandeln des Monoäthylesters in ätherischer Lösung mit 2 Mol. Barythydrat.

Monoäthylester, $(C_2H_2\cdot NOH){<}^{COOH}_{COOC_2H_5}$, entsteht aus Oxalessigester und Hydroxylamin durch partielle Verseifung.

Darstellung. 5 Grm. Oxalessigester werden mit einer concentrirten Lösung von einem Molekül Natron (1·29 Grm.) unter guter Kühlung versetzt, und der so entstandene Brei der Natriumverbindung mit einer Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins (2 Grm.) auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, wobei sich das Oxim als ein farbloses Oel ausscheidet; hierauf fügt man noch 1 Mol. Natron (1·2 Grm.) hinzu, säuert nach mehrstündigem Stehen stark mit Schwefelsäure an, extrahirt mit Aether und erhält nach dem Abpressen des Rückstandes auf Thontellern den Ester rein.

Der Ester bildet Nadeln (aus Alkohol), die bei 54° (121), 54·6—54·8° (122) unzersetzt schmelzen; löst sich weniger leicht in Wasser, Alkohol und Aether als die α-Verbindung; färbt sich noch in grosser Verdünnung mit Eisenchlorid intensiv violett und röthet sich an der Luft allmählich. Beim Erhitzen mit der fünffachen Menge Wasser im Einschmelzrohr zerfällt der Ester gegen 100° in Kohlendioxyd und Oximidopropionsäureester, $C_5H_9NO_3$. Wird auch durch Acetylchlorid und Acetanhydrid nicht verändert. Bei längerer Berührung mit kalter, concentrirter Schwefelsäure entsteht α-Nitrosopropionsäureester (Schmp. 95°) (122).

Derivate (122). Silbersalz, $(C_2H_2\cdot NOH){<}^{COOC_2H_5}_{COOAg}$.

Anilinsalz, $(C_2H_2\cdot NOH){<}^{COOC_2H_5}_{COOH\cdot NH_2C_6H_5}$.

Phenylhydrazinsalz, $(C_2H_2\cdot NOH){<}^{COOC_2H_5}_{COOH\cdot NH_2\cdot NH\cdot C_6H_5}$, zersetzt sich bei etwa 100°.

Nitrilobernsteinsäuremonoäthylester, $(C_2H\cdot N){<}^{COOC_2H_5}_{COOH}$; Schmp. 54·6—54·8°.

Ammoniumsalz, $(C_2H\cdot N){<}^{COOC_2H_5}_{COONH_4}$.

Silbersalz, $(C_2H\cdot N){<}^{COOC_2H_5}_{COOAg}$.

Anilinsalz, $(C_2H\cdot N){<}^{COOC_2H_5}_{COOHNH_2C_6H_5}$; Schmp. 115—117°.

Phenylhydrazinsalz, $(C_2H\cdot N){<}^{COOC_2H_5}_{COOH\cdot NH_2\cdot NH\cdot C_6H_5}$.

Methyläthylester, $(C_2H\cdot N){<}^{COOC_2H_5}_{COOCH_3}$; Schmp. 75—76°.

Diäthylester, $(C_2H\cdot N){<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5}$; flüssig; Siedep. 154° unter 40 Millim. Druck.

Monobromnitrilobernsteinsäuremonoäthylester, $(C_2BrN){<}^{COOC_2H_5}_{COOH}$; Schmp. 86°.

Silbersalz, $(C_2BrN)<{COOC_2H_5 \atop COOAg}$.

Methyläthylester, $(C_2Br\cdot N)<{COOC_2H_5 \atop COOCH_3}$.

Diäthylester, $(C_2Br\cdot N)<{COOC_2H_5 \atop COOC_2H_5}$; Schmp. 45·5°.

β-Oximidobernsteinsäure-Anhydrid, $(C_2H_2\cdot NOH)<{CO \atop CO}>O$, entsteht durch Behandeln der Säure mit Acetylchlorid. — Harte, kleine Krystalle, die bei 95° erweichen und bei 105° unter völliger Zersetzung schmelzen. Löst sich unter Zurückbildung der Säure ziemlich schwer in Wasser; beim Erhitzen zersetzt es sich heftig in Kohlendioxyd und Cyanessigsäure (121).

Acetat, $(C_2H_2\cdot NO\cdot CO\cdot CH_3)<{CO \atop CO}>O$, entsteht beim Lösen der Säure in Acetanhydrid. Es bildet grosse, harte Krystalle, die sich bei 104—105° zersetzen. Wird auch erhalten beim Behandeln des Anhydrids mit Essigsäureanhydrid. Leicht löslich unter Zersetzung in Wasser (121).

Succinylphenylhydrazinsäure, $C_2H_4<{COOH \atop CONH\cdot NHC_6H_5}$ (123), entsteht, wenn gleiche Moleküle Phenylhydrazin und Bernsteinsäureanhydrid in kalter, alkoholischer Lösung auf einander wirken. Die bei 110—120° schmelzende Substanz geht unter Abgabe von Wasser in das

Symmetrische (α-) Hydrazid, $C_2H_4(CO)_2N\cdot NH\cdot C_6H_5$, über, welches auch durch Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid mit Phenylhydrazin auf 160° entsteht, gleichgültig, ob 1 oder 2 Mol. Phenylhydrazin zur Verwendung kommen (124, 125). — Dasselbe bildet grosse, farblose Blätter vom Schmp. 155°.

Unsymmetrisches (β-) Succinylphenylhydrazid, $C_2H_4<{C{=}N{-}NHC_6H_5 \atop C{=}O}>O$, entsteht beim Erhitzen von Isothiosuccinophenylhydrazinsäure auf 120°, sowie beim Eintragen einer lauwarmen, wässrigen Lösung von Sulfosuccinyl in eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von Phenylhydrazin. — Weisses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 216°, 219° (261). Geht beim Destilliren in α-Succinylphenylhydrazin (?) vom Schmp. 155° über (123).

Succinyldiphenyldihydrazid, $\begin{matrix} CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$, entsteht bei langsamem Vermischen von 1 Mol. Succinylchlorid mit 2 Mol. Phenylhydrazin in ätherischer Lösung. — Schwach gelb gefärbte Blättchen vom Schmp. 208—209°; schwer löslich in Alkohol. Geht bei der Digestion mit Phosgen in Benzollösung über in

Succinyldiphenyldicarbizin, $\begin{matrix} & & CO & \\ CH_2 - CO - N & \text{——} & N - C_6H_5 \\ | & & & \\ CH_2 - CO - N & \text{——} & N - C_6H_5 \\ & & CO & \end{matrix}$, vom Schmp. 225° (126).

Cyanbernsteinsäure, $COOH\cdot CH(CN)CH_2\cdot COOH$.

Aethylester, $COOC_2H_5\cdot CH(CN)CH_2\cdot COOC_2H_5$ (127), wird erhalten, wenn man auf vermischte Lösungen von 22 Grm. Cyanessigester in 20 Grm. Alkohol und 4·6 Grm. Natrium in 100 Grm. Alkohol, 24·5 Grm. Chloressigester am Rückflusskühler einwirken lässt, bis die alkalische Reaction verschwunden

ist. Das Reactionsprodukt wird vom Chlornatrium abfiltrirt, der Alkohol verjagt, und der Rückstand mit Aether extrahirt.

Der Ester bildet ein in Wasser unlösliches Oel, welches zwischen 157—160° unter 14 Millim. Druck siedet. Geht durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Chloressigester in Cyantricarballylsäureester, $(CN)\cdot(CO_2C_2H_5):C:(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Schmp. 40—41°) über.

Cyanbernsteinsäuremethylester, $COOCH_3\cdot CH(CN)CH_2\cdot COOCH_3$, aus Cyanessigsäuremethylester, Natriummethylat und Chloressigsäuremethylester bereitet, siedet unter 45 Millim. Druck bei 196—204°. Geht leicht in Cyantricarballylsäuremethylester, $C_{10}H_{13}NO_6$ (Schmp. 46—47·5°) (s. oben) über (128).

Methylcyanbernsteinsäuremethylester, $COOCH_3\cdot C(CH_3)(CN)CH_2\cdot COOCH_3$ (128a), entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf Cyanbernsteinsäuremethylester und auf Natriumcyanbernsteinsäureäthylester.

Darstellung. 20 Grm. Cyanbernsteinsäuremethylester in 60 Cbcm. Methylalkohol werden mit 2·38 Grm. Natrium in 100 Cbcm. Holzgeist und dann mit 16·6 Grm. Jodmethyl versetzt und 5 Stunden am Rückflusskühler nicht über 70—75° erhitzt. Aus dem filtrirten Reactionsgemisch gewinnt man nach dem Verjagen des Alkohols, Versetzen mit Wasser und Ausschütteln mit Aether ein Oel, welches nach dem Trocknen bei 195—200° unter 60 Millim. Druck übergeht.

Der Ester geht bei 75° durch salzsäuregesättigten Methylalkohol in Methyläthenyltricarbonsäuremethylester, $CO_2\cdot CH_3\cdot C(CH_3)(CO_2CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2CH_3$, vom Siedep. 217° unter 50 Millim. Druck über (128a).

Succinylcyanessigester, $C_2H_4\begin{matrix}\diagup C=C(CN)\cdot CO_2C_2H_5 \\ >O \\ \diagdown CO\end{matrix}$, aus Natriumcyanessigester und Succinylchlorid, bildet farblose, verfilzte Nadeln (aus Chloroform) vom Schmp. 125—126° (141).

Methylcyanbernsteinsäureäthylester, $C_{10}H_{15}NO_4 = COOC_2H_5\cdot C(CH_3)\cdot(CN)CH_2\cdot COOC_2H_5$, entsteht aus Cyanbernsteinsäureester, Jodmethyl und Natriummethylat. Flüssig. Siedep. 183—186° unter 3·5 Millim. Druck (129).

Aethylcyanbernsteinsäureester, $C_{11}H_{17}NO_4 = COOC_2H_5\cdot C(C_2H_5)(CN)\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, destillirt im Vacuum bei 170—180°; er giebt, wenn man ihn mit alkoholischer Salzsäure ca. 1½ Monate stehen lässt, Aethyläthenyltricarbonsäureester, $COOC_2H_5\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)\cdot(COOC_2H_5)_2$ (Siedep. 187° unter 5 Millim. Druck) (129).

Propylcyanbernsteinsäureester, $C_{12}H_{19}NO_4 = COOC_2H_5\cdot C(C_3H_7)(CN)CH_2\cdot COOC_2H_5$, siedet bei 204—206° unter 4·5 Millim. Druck (129).

Allylcyanbernsteinsäureester, $C_{12}H_{17}NO_4 = C_3H_5\cdot C(CN)(CO_2C_2H_5)\cdot CH_2(CO_2C_2H_5)$, wird bei 30stündigem Kochen unter Rückfluss von 20 Grm. Cyanbernsteinsäureester, 2·3 Grm. Natrium in 60 Cbcm. Alkohol und 16 Grm. Allyljodid gewonnen. Ausbeute 15 Grm. — Flüssig. Siedep. 207—210° (corr.) unter 35 Millim. Druck (128).

Dimethylcyanbernsteinsäureester, symmetrischer,

$$C_{11}H_{17}NO_4 = CN-\underset{COOC_2H_5}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\text{———}\underset{COOC_2H_5}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{CH}}}}$$

wird gewonnen durch Einwirkung von Natriumcyanpropionsäureester auf α-Brompropionsäureester. — Schweres Oel vom Siedep. 269—275° (130). Bei der

Verseifung mit Salzsäure entstehen zwei isomere, symmetrische Dimethylbernsteinsäuren vom Schmp. 192° resp. 117—118°.

Benzylcyanbernsteinsäureester, $C_7H_7 \cdot C(CN)(CO_2C_2H_5)CH_2 \cdot COOC_2H_5$, aus Cyanbernsteinsäureester, Natrium und Benzylchlorid zu erhalten, ist ein dickes Oel, das unter 18—20 Millim. Druck zwischen 220—228° siedet (131).

Monochlorbernsteinsäuredimethylester, $\begin{matrix} CHCl \cdot COOCH_3 \\ \vert \\ CH_2 \cdot COOCH_3 \end{matrix}$, ist unzersetzt destillirbar. Siedep. 220·8° bei 772·5 Millim. Druck (140).

Monobrombernsteinsäure, $\begin{matrix} CHBrCOOH \\ \vert \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix}$ (132, 133, 134), wird dargestellt durch Einwirkung von Brom und rothem Posphor auf Bernsteinsäure oder besser von Posphorbromür auf Bernsteinsäureanhydrid. — Glänzende Krystalle. Schmp. 159°.

Methylester, $COOCH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot Br \cdot COOCH_3$, aus Bromsuccinylbromid und Methylalkohol, siedet bei 132—136° unter 30 Millim. Druck (133); bei 110° unter 10 Millim. (140).

Aethylester, $COOC_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$, siedet bei 150—160° unter 50 Millim. Druck (133, 140). Lässt man den Ester (1 Mol.) mit Ammoniakwasser (4 Mol.) in geschlossenem Gefässe stehen, so geht er in Fumaramid, $C_4H_6N_2O_2$, über; erhitzt man ihn dagegen mit dem 4fachen Gewichte 12 proc. alkoholischem Ammoniak 4—6 Stunden auf 105—110°, so erhält man Asparaginsäureamid, $C_4H_6N_2O_2$, Nadeln, die sich gegen 250° schwärzen und beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak im Rohr auf 100° in Asparagin übergehen (135). Liefert wie auch der Methylester bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Fumarsäureester (140).

Dibrombernsteinsäure, $\begin{matrix} CHBrCOOH \\ \vert \\ CHBrCOOH \end{matrix}$ (136, 137, 134).

Darstellung. 400 Grm. der bis zum nahen Schmelzen erhitzten und so vollständig getrockneten und fein gepulverten Bernsteinsäure werden mit 1·6—2 Grm. ausgewaschenem, gut getrocknetem, rothem Phosphor innig zusammengerieben, und je 10 Grm. dieser Mischung in eine Einschmelzröhre mit 9·4 Cbcm. vorher dreimal mit concentrirter Schwefelsäure ausgeschütteltem Brom übergossen, und nach Vollendung der unbedeutenden Reaction zwischen Brom und Phosphor eingeschmolzen. Darauf erhitzt man die Röhren schnell auf 140°, ermässigt dann die Temperatur und lässt sie einige Zeit auf 130° stehen. Die gesammte Dauer des Erhitzens ist ca. 2 Stunden. Nach dem Erkalten wird die Röhre aufgeblasen, nach Entweichen des Bromwasserstoffs wieder zugeschmolzen und nochmals zwei Stunden auf gleiche Weise erhitzt. Zur Abscheidung der reinen Dibrombernsteinsäure wird der Röhreninhalt mehrere Mal mit lauem Wasser angerieben, und die als sandiges Pulver ungelöst gebliebene Dibrombernsteinsäure in siedendes Wasser eingetragen, kurze Zeit aufgekocht und heiss filtrirt.

Die Säure setzt sich dann in kleinen, glänzenden, harten Kryställchen ab, die bei vorsichtigem Erhitzen unter theilweiser Zersetzung in flimmernden Blättchen sublimiren. Schmilzt noch nicht bei 280°. Molekulares Silber entzieht der Säure beide Bromatome.

Aethylester, $\begin{matrix} CHBrCOOC_2H_5 \\ \vert \\ CHBrCOOC_2H_5 \end{matrix}$ (136).

Darstellung. Man löst die Säure in etwas mehr als dem doppelten Gewichte Alkohol und lässt in die Lösung so lange concentrirte Schwefelsäure eintropfen, als noch beim Umschütteln die durch den Schwefelsäurezusatz niederfallende Dibrombernsteinsäure wieder verschwindet. Sobald dies nicht mehr der Fall ist, wird die trübe, durch das Eintröpfeln der Schwefelsäure stark erwärmte Flüssigkeit noch 3—4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückfluss-

kühler erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Esters aus, der Rest kann aus der Mutterlauge durch Wasserzusatz gewonnen werden.

Der Ester bildet schöne, lange Nadeln vom Schmp. 58°. Er geht durch Einwirkung von Kaliumäthylat (1 Mol. auf 1 Mol.) unter Bromwasserstoffentwicklung in Monobromfumarsäureäthylester über (138). Durch Einwirkung von Aethylendiamin wird ebenfalls Bromwasserstoff abgespalten und es entsteht eine Verbindung

$$\begin{matrix} C-CONHC_2H_4NH_2 \\ ||| \\ C-COOC_2H_5 \end{matrix}$$

(farblose Nadeln oder Säulen vom Schmp. 161°) (139).

Diamidobernsteinsäure, $C_4H_8N_2O_4 = \begin{matrix} CHNH_2\cdot COOH \\ | \\ CHNH_2COOH \end{matrix}$, wird durch Reduction von Phenylhydrazindioxyweinsäure mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung gewonnen (141).

Darstellung. 70 Grm. Phenylhydrazindioxyweinsäure werden in 1 Liter Wasser gelöst und 17·5 Grm. Aetznatron zugefügt; darauf trägt man bei 2—4° 1600 Grm. 2½ proc. Natriumamalgam unter heftigem Schütteln in kleinen Portionen ein. Nach je 100 Grm. Amalgam neutralisirt man mit Salzsäure. Schliesslich wird noch mit 200 Grm. Amalgam längere Zeit durchgeschüttelt. Die farblose Lösung wird nun zur Befreiung von Anilin mit Aether extrahirt, darauf mit Salzsäure genau neutralisirt und unter Verschluss in der Kälte stehen gelassen, wobei sich die Säure in weissen Kryställchen ausscheidet. Ausbeute 35% der Theorie.

Diamidobernsteinsäure krystallisirt in farblosen Prismen, die nicht unzersetzt schmelzen. Bei raschem Erhitzen sublimirt ein kleiner Theil, während das meiste verkohlt; nahezu unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Nitrobenzol, Anilin und Phenol, dagegen wird die Säure von Mineralsäuren, von Alkalien und Barytwasser sowie von Alkalicarbonaten leicht aufgenommen. Die Salze sind nur wenig beständig, sie werden z. Thl. schon durch Wasser zersetzt.

Mit Eisenchlorid erzeugt das neutrale Kalisalz zunächst eine rothe Lösung, bei weiterem Zusatz tritt ein ockergelber Niederschlag auf, der sich im Ueberschuss des Kalisalzes wieder mit braunrother Farbe löst.

Charakteristisch ist die Kupferverbindung; dieselbe fällt beim Zusammengeben der Lösung eines Kupfersalzes mit der des neutralen Kaliumsalzes der Säure als intensiv ultramarinblauer, flockiger Niederschlag, der von Ammoniak, sowie von einem Ueberschuss des Kaliumsalzes mit tief blauer Farbe gelöst und von Säuren leicht zersetzt wird.

Anilidobernsteinsäure (Phenylasparaginsäure), $C_{10}H_{11}NO_4 = \begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ NHC_6H_5CH-COOH \end{matrix}$, entsteht beim Kochen von Phenylasparagindianilid mit alkoholischem Kali (142).

Aethylester, $C_2H_3(NC_6H_6)(COOC_2H_5)_2$, wird durch Erhitzen von Brombernsteinsäureester mit 2 Mol. Anilin auf dem Wasserbade gewonnen. — Gelbe, unter theilweiser Zersetzung bei 214° siedende Flüssigkeit (143).

Anilidosuccinimid, $C_2H_3(NHC_6H_5)\begin{matrix} <CO> \\ <CO> \end{matrix}NH$, wird aus Anilin und Bromsuccinimid, $C_2H_3Br(CO_2)NH$, gewonnen. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmp. 158° (143).

Salze. Chlorhydrat, $C_{10}H_{10}N_2O_2\cdot HCl + H_2O$ (?).

Quecksilbersalz, $(C_{10}H_9N_2O_2)_2Hg$; hellgelbes, krystallinisches Pulver.

Nitrosoverbindung, $C_{10}H_9N_2O_2\cdot NO$; hellgelbe Nadeln vom Zersetzungsschmelzpunkt 187°.

Acetylderivat, $C_{10}H_9N_2O_2(C_2H_3O)$; goldgelbe, rhombische Tafeln, die bei 190° erweichen, bei 200° völlig schmelzen.

Das Imid wird durch alkoholisches Ammoniak bei 100° übergeführt in

Anilidosuccinamid, $C_2H_3(NHC_6H_5)(CONH_2)_2$, farblose Krystallblätter vom Schmp. 175°.

Anilidosuccinaminsäure, $C_2H_3(NHC_6H_5)\begin{matrix}CONH_2 \\ COOH\end{matrix}$, wird als weisse Fällung erhalten, wenn man Amidosuccinimid mit etwas Kalkmilch bis zum Verschwinden der Gelbfärbung (ca. 1—2 Min.) kocht und die concentrirte, von überschüssigem Kalk durch Kohlendioxyd befreite Lösung mit nicht überschüssiger Salzsäure versetzt (143).

Anilidosuccinanil, $C_2H_3(NHC_6H_5)\begin{matrix}CO \\ CO\end{matrix}NHC_6H_5$, wird erhalten durch Erwärmen von gepulverter Brombernsteinsäure mit Anilin; weisse Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 211°. Liefert ein Nitrosoderivat in gelblichen Blättchen vom Schmp. 180° und giebt mit alkoholischem Ammoniak bei 100°

Anilidosuccinanilamid, $C_2H_3(NC_6H_6)(CONH_2)(CONHC_6H_5)$, weisse Krystallwarzen vom Schmp. 200°.

Dianilidobernsteinsäure, $C_{16}H_{16}N_2O_4 = C_2H_2(NHC_6H_5)_2(COOH)_2$, wird aus ihren Salzen durch Säuren abgeschieden; dabei fällt sie zunächt als amorpher Niederschlag, um sich bei weiterem Zusatz von Säure wieder zu lösen, und dann krystallinisch wieder zu erscheinen. Sie stellt ein weisses, sehr leichtes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, das sich gegen 190° unter Gasentwicklung uud Bräunung zersetzt. Kaum löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Aus heissem Eisessig krystallisirt sie in schönen, glänzenden Blättchen; in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure löst sie sich unter merklicher Erwärmung auf; bei der trockenen Destillation treten Anilin und harzige Zersetzungsprodukte auf.

Von den Salzen sind die Alkalisalze und das Baryumsalz in Wasser löslich und krystallisirt zu erhalten; die übrigen Salze, besonders die der Schwermetalle, sind in Wasser kaum löslich (144).

Aethylester, $C_{20}H_{24}N_2O_4 = C_2H_2(NHC_6H_5)_2(COOC_2H_5)_2$, entsteht durch Erhitzen von Dibrombernsteinsäureester mit 4 Mol. Anilin auf dem Wasserbade. — Feine, weisse, seideglänzende Nädelchen vom Schmp. 150°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, leicht in Chloroform und heissem Alkohol; löst sich ferner in concentrirter Salz- und Schwefelsäure und wird aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert abgeschieden. Bildet mit Salpeterschwefelsäure eine Nitrosoverbindung. Durch Verseifen mit alkoholischem Kali oder Natron entsteht das betr. Salz der Säure. Brom erzeugt

Hexabromdianilidobernsteinsäureester, $C_2H_2(NHC_6H_2Br_3)_2(COOC_2H_5)_2$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 103—104°; 98—99° (aus Petroläther krystallisirt). Leicht löslich in Chloroform, Aether, Benzol, heissem Petroläther und heissem Alkohol, unlöslich in Wasser. Erstarrt nach dem Schmelzen beim Erkalten glasartig und wird nicht mehr krystallinisch. Durch Verseifen lässt er sich in Salze der freien Säure überführen, die durch Säuren die

Hexabromdianilidobernsteinsäure, $C_2H_2(NH\cdot C_6H_2Br_3)_2\cdot(COOH)_2$, als weissen, amorphen Niederschlag fallen lassen. Sie schmilzt gegen 230° unter Schwärzung. Unlöslich in Wasser, wird sie auch von den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln nur wenig aufgenommen. Sie sowohl als ihre Salze sind beständiger als die bromfreie Säure (144) und deren Salze.

Diazobernsteinsäure, $C_4H_4N_2O_4 = COOH - C(=N_2) - CH_2COOH$ (145), ist in freiem Zustande nicht bekannt.

Die Ester entstehen beim Behandeln der salzsauren Asparaginsäureester, $CH_2(COOR) - CH(NH_2)COOR$, mit Natriumnitrit.

Darstellung (145). Löst man die ganz neutralen, rohen Diäthylesterchlorhydrate der Asparaginsäure in wenig Eiswasser, setzt eine äquimolekulare Menge Natriumnitrit in concentrirter eiskalter Lösung und darauf wenige Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu, so veranlassen die sich bildenden Diazobernsteinsäureester, $COORCH_2CN_2COOR$, eine dichte, gelbe Trübung, nach deren sofortiger Aufnahme mit Aether man mit dem tropfenweisen Zusatze von Schwefelsäure und dem Ausziehen mit Aether fortfährt, bis die Säure keine Trübung mehr hervorruft. Die vereinigten, mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschenen Auszüge werden nach längerem Trocknen über Chlorcalcium durch Abdestilliren des Aethers und schliesslich längeres Hindurchleiten eines auf 30—40° erwärmten Luftstromes von Aether befreit.

Beim Kochen mit Wasser oder Säuren geben die Diazobernsteinsäureester unter Uebergang in Fumarsäureester die Gesammtmenge, bei freiwilliger Zersetzung unter Bildung von Azinbernsteinsäureestern nur die Hälfte ihres Stickstoffs ab. Die Diazobernsteinsäureester lösen Jod unter Stickstoffentwicklung und Entfärbung in grosser Menge auf.

Diazobernsteinsäuremethylester, $CH_3 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot CN_2 \cdot COOCH_3$, ist ein gelbes Oel von angenehmem, ätherischem Geruch; mit Wasserdämpfen theilweise flüchtig, während der Rest in Stickstoff und Fumarsäureester zerfällt. Der unreine Ester verändert sich beim Aufbewahren bald, beim Erhitzen auf dem Wasserbade sehr schnell.

Diazobernsteinsäureäthylester, $C_2H_5 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot CN_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$, ist ein gelbes Oel, dessen Eigenschaften sich mit denen des Methylesters decken. Geht durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in die unbeständige Hydrazinverbindung über, die gleich weiter zerfällt in Ammoniak und Asparaginsäure.

Diazosuccinaminsäuremethylester, $C_5H_7N_3O_3 = COOCH_3 \cdot H_2C \cdot CN_2 \cdot CONH_2$, entsteht, wenn man auf den Diazobernsteinsäuremethylester bei Winterkälte wässriges Ammoniak einwirken lässt (146). — Lange, goldgelbe, bei 84° schmelzende Prismen (aus Alkohol oder Aether). Verpufft beim Erhitzen; löst sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Aether, ziemlich schwer in Eiswasser, leicht in heissem Wasser und Alkohol, aus welchem er unzersetzt umkrystallisirt werden kann.

Diazosuccinaminsäureäthylester, $COOC_2H_5 \cdot H_2C \cdot CN_2 \cdot CONH_2$ (143), bildet lange, dünne, hellgoldgelbe, wahrscheinlich rhombische, bei 110—112° unter Zersetzung schmelzende Prismen, welche bei raschem Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen. Löslichkeit wie beim Methylester. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert, während ihn verdünnte Säuren (selbst Essigsäure) und verdünnte Alkalien schon in der Kälte unter Stickstoffentwicklung zersetzen. Ebenso wirken die Halogene. Der Ester reducirt neutrale Silber- und Kupfersalzlösungen schon in der Kälte, dagegen FEHLING'sche Lösung auch beim Kochen nicht.

Unsymmetrischen Dijodsuccinaminsäureäthylester, $(CONH_2)CJ_2 \cdot CH_2(COOC_2H_5)$, erhält man durch Eintragen von Jod in die ätherische Lösung von Succinaminsäureäthylester bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Der sich ausscheidende Körper wird aus Wasser umkrystallisirt. Er bildet lange, fast weisse, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 110° dunkelorange werden, bei 128° erweichen und bei 132—134° völlig geschmolzen sind. Giebt

bei 150° Jod ab. Im Dunkeln wird die Verbindung sehr rasch braun, am Lichte dann schnell wieder weiss.

Der unsymmetrische Dijodsuccinaminsäuremethylester, sowie die entsprechenden Dibrommethyl- und Aethylester sind gelbliche Oele.

Unsymmetrische (α-) Azinbernsteinsäure,
$C_8H_8N_2O_8 = N{:}C(COOH)\cdot CH_2\cdot(COOH)\cdot N{:}C(COOH)\cdot CH_2(COOH)$,
ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt schwierig. Vierbasisch. Die Salze sind meist schwer löslich.

α-Azinbernsteinsäuremethylester,
$C_{12}H_{16}N_2O_8 = N{:}C(COOCH_3)\cdot CH_2(COOCH_3)N{:}C(COOCH_3)\cdot CH_2(COOCH_3)$,
entsteht bei mehrtägigem Stehen des rohen Diazobernsteinsäuremethylesters oder schneller beim Erwärmen desselben auf 80°. Er bildet zarte, weisse, seideglänzende, bei 149—150° unzersetzt schmelzende Krystallbüschel (aus Wasser und Alkohol); er ist schwer in kochendem Aether, kaltem Wasser und Alkohol löslich und nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Säuren und Alkalien entwickeln daraus beim Kochen weder Stickstoff noch Ammoniak. Beim Kochen mit Barytwasser bildet sich Methylalkohol und

α-Azinbernsteinsaures Baryum, $C_8H_4N_2O_8Ba_2$, ein gelblich weisses Pulver, das von allen Lösungsmitteln nur schwer aufgenommen wird.

Symmetrische-β-Azinbernsteinsäure,
$N=(-CHCOOH-CHCOOH), N=(-CHCOOH-CHCOOH)$,
wird aus ihrem Baryumsalze, $C_8H_4N_2O_8Ba_2$, durch Suspension desselben in Aceton, Zusatz von etwas weniger Schwefelsäure als zur völligen Zersetzung erforderlich ist, 24 stündiges Stehenlassen, Eindampfen des Filtrats, Fällen mit Aether-Alkohol und Umkrystallisiren aus Wasser gewonnen. Sie bildet weisse, glänzende, an der Luft zerfliessende, bei 245° unter völliger Zersetzung schmelzende Nadelbüschel. Sehr leicht löslich in Wasser.

Der Methyl- und der Aethylester werden durch Erhitzen der entsprechenden Ester der Diazoessigsäure auf 120—130° gewonnen. Sie stellen unkrystallisirbare Syrupe dar, die beim Kochen mit Barytwasser in Methyl- bezw. Aethylalkoho und das Baryumsalz der β-Azinsäure zerfallen (148).

Alkylbernsteinsäuren: Theorie (179); Leitvermögen (180); Uebersicht der Säuren und ihrer Anhydride (181); Wärmewerth der Säuren (182; 183).

Methylbernsteinsäure, $\begin{array}{l}CH\cdot CH_3COOH\\ |\\ CH_2-COOH\end{array}$ (s. auch Art. Weinsäure in d. Hdw.), entsteht durch Verseifen von Methyläthenyltricarbonsäureester mit Schwefelsäure, sowie durch Verseifen von Propenyltricarbonsäureester (184). — Kleine, rhombische Prismen; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmp. 112°. Zerfällt bei raschem Erhitzen in Wasser und ihr

Anhydrid, $CH_3CH\!<\!\begin{array}{l}CO\\ CH\cdot CO\end{array}\!>\!O$, ein schweres Oel vom Siedep. 244·9° (184).

symm. Dimethylbernsteinsäure, $\begin{array}{l}CH_3\cdot CH\cdot COOH\\ |\\ CH_3\cdot CH\cdot COOH\end{array}$, existirt in zwei isomeren Modificationen, die als Para- und Antisäure unterschieden werden (186).

Beide Säuren entstehen durch Verseifen von Dimethylcyanbernsteinsäureester

mit Salzsäure (185); durch Verseifen von Dimethyläthenyltricarbonsäureester (186); durch Einwirkung von molekularem Silber auf α-Brompropionsäureester (187); durch Verseifen von Methylpropenyltricarbonsäureester mit Schwefelsäure (188); durch Reduction von Pyrocinchonsäure (189, 190, 191).

Die Trennung beider Säuren von einander geschieht durch Wasser, in dem die Antisäure viel leichter löslich ist.

Antidimethylbernsteinsäure, $C_6H_{10}O_4$, stellt concentrisch angeordnete Prismen von lebhaftem Glanz dar, welche eine vollkommene Spaltbarkeit senkrecht auf ihre Längsrichtung zeigen.

Die Krystalle sind nach der Makroaxe prismatisch entwickelt und zeigen nur folgende Flächen: $q = \overline{P}\infty(101)$, $b = \infty\breve{P}\infty(010)$; $m = \infty P(110)$; $a = \infty\overline{P}\infty(100)$; die dem unbewaffneten Auge wohl ausgebildet scheinenden Krystalle werden aus einer grösseren Anzahl subparalleler Individuen aufgebaut, weshalb die Winkelwerthe beträchtlichen Schwankungen unterworfen sind. $m : m = (\bar{1}10) : (110) = 84° 56'$ (approx.); $q : q = (\bar{1}01) : (101) = 79° 19'$ (approx.); sehr vollkommene Spaltbarkeit findet sich nach *b*, *a* und *m*, und die Vollkommenheit nimmt in der Reihenfolge *b*, *a*, *m* in kaum merklichem Grade ab. Die Krystallflächen zeigen einen wachsähnlichen, die Spaltflächen schwachen Glasglanz. Aus keiner der Spaltflächen tritt eine optische Axe in Luft aus.

Die Säure schmilzt bei 120—123°, spec. Gew. = 1·339 (197); sie löst sich bei 14° C. in 33·3 Thln. Wasser (192). In Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform ist sie schon in der Kälte reichlich löslich, weit mehr in der Wärme; sehr wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, fast gar nicht in Ligroïn. Die wässrige Lösung der Säure giebt, mit Ammoniak neutralisirt, auf Zusatz von Eisenchlorid einen gelbrothen, von Kupfersulfat einen grünblauen, flockigen Niederschlag. Baryum-, Zink-, Magnesium-, Kobalt- und Nickelsalze erzeugen keine Fällung.

Salze. Das Calciumsalz, $C_6H_8O_4Ca + 2H_2O$, ist in kaltem Wasser unlöslich. Es bildet ein mikrokrystallinisches Pulver, das sein Krystallwasser bei 100—105° abgiebt. In heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Das Silbersalz, $C_6H_8O_4Ag_2$, ist ein schweres, am Lichte unveränderliches, in Wasser unlösliches Pulver.

Baryumsalz, $C_6H_8O_4Ba + 3H_2O$, bildet kleine, weisse Krystalle (193).

Methylester, $\begin{array}{l}CH_3\cdot CH\cdot COOCH_3\\ |\\ CH_3\cdot CH\cdot COOCH_3\end{array}$, aus dem Slbersalz und Jodmethyl, ist eine farblose, leicht bewegliche, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von angenehmem Geruch und dem Siedep. 199—200°. Geht durch Verseifen wieder in die ursprüngliche Säure zurück (193).

Aethylester, $\begin{array}{l}CH_3\cdot CH\cdot COOC_2H_5\\ |\\ CH_3\cdot CH\cdot COOC_2H_5\end{array}$, wird erhalten aus dem Silbersalz und Jodäthyl oder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure, wobei eine theilweise Umlagerung in die Parasäure (Schmp. 192°) eintritt (193, 194). Der Ester bildet eine farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Siedep. 221—222°. Spec. Gew. bei 0° = 1·0218; bei 16° = 1·0072 (bezogen auf Wasser von 0°); bei 15° = 1·0315 gegen Wasser von derselben Temperatur (194). Bei einer Temperatur von 310° tritt Dissociation in Anhydrid und Aethyläther ein.

Imid, $\begin{array}{l}CH_3\cdot CH\cdot CO\\ CH_3\cdot CH\cdot CO\end{array}\!\!>NH$, durch Destillation des Ammoniaksalzes zu erhalten, bildet dünne, concentrisch angeordnete Nadeln (aus Benzol) oder flache, sechsseitige Tafeln (aus Wasser oder Aether). In Ligroïn ist dasselbe sehr schwer,

in Aether schwer, in Aceton, Chloroform, Benzol, Alkohol und Wasser leicht löslich. Schmp. 106°, Siedep. gegen 300°. Zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge (193, 194).

Anil, $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot CO \\ CH_3 \cdot CH \cdot CO \end{matrix} > NC_6H_5$, entsteht beim Erhitzen der Säure mit 2 Mol. Anilin. Feine Nädelchen, Schmp. 146°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol, viel schwerer in Wasser.

Anilid, $\begin{matrix} CH_3CHCONHC_6H_5 \\ | \quad | \\ CH_3CHCONHC_6H_5 \end{matrix}$, aus dem Säurechlorür und Anilin, bildet kleine, schneeweisse Nadeln vom Schmp. 222°.

Erhitzt man die Säure mit Brom auf 130°, so geht sie unter Bromwasserstoffentwicklung in Pyrocinchonsäure über (194). Beim Erhitzen auf 200° oder mit Acetylchlorid spaltet sie Wasser ab und liefert

Das Anhydrid, $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot CO \\ | \\ CH_3 \cdot CH \cdot CO \end{matrix} > O$, vom Schmp. 87°, das beim Behandeln mit Wasser wieder in die Antisäure übergeht. Mit Brom auf 130° erhitzt, liefert es auch Pyrocinchonsäure. Mol.-Gew. s. (195).

symm. Paradimethylbernsteinsäure, $C_6H_{10}O_4$. Schmp. 194°, spec. Gew. = 1·314 (197). Spaltet beim Erhitzen auf 200° Wasser ab und liefert ein bei 87° schmelzendes Gemisch der Anhydride der Anti- und der Parasäure, das nicht zu trennen ist.

Methylester, $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot COOCH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot CH \cdot COOCH_3 \end{matrix}$, aus dem Silbersalz und Jodmethyl, ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, die bei 198—199° siedet. Giebt bei der Verseifung nur die zugehörige Säure (193).

Aethylester, $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3 \cdot CH \cdot COOC_2H_5 \end{matrix}$; Siedep. 219·5°. Spec. Gew. bei 0° = 1·0130; bei 12° = 1·0022 (auf Wasser von 0°). Durch Verseifen des aus Chlorwasserstoff, Alkohol und Säure dargestellten Esters erhält man beide isomere Säuren.

Baryumsalz, $C_6H_8O_4Ba + 4H_2O$, bildet grosse Krystalle (aus Wasser).

Calciumsalz, $C_6H_8O_4Ca + H_2O$.

Das Imid, $(CH_3 \cdot CHCO)_2NH$, wird durch Erhitzen des Diäthylesters mit alkoholischem Ammoniak auf 200° dargestellt. — Strahlige Krystalle (aus Benzol) vom Schmp. 78° (194).

Anilid, $\begin{matrix} CH_3 \cdot CHCONHC_6H_5 \\ | \\ CH_3 \cdot CH \cdot CONHC_6H_5 \end{matrix}$; Schmp. 235°.

Anhydrid, $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot CO \\ CH_3 \cdot CH \cdot CO \end{matrix} > O$, aus der Säure und Acetylchlorid gewonnen, schmilzt bei 38° und geht mit Wasser in die Parasäure über. Mol.-Gew. s. (195).

Die Parasäure geht durch Brom und Phosphor in Pyrocinchonsäureanhydrid über.

α-Dichlor-s-Dimethylbernsteinsäure, $\begin{matrix} CH_3 \cdot CCl - COOH \\ CH_3 \cdot CCl - COOH \end{matrix}$, entsteht neben Pyrocinchonsäure beim Behandeln von α-Dichlorpropionsäure mit molekularem Silber. Das mittelst Acetylchlorid gebildete Anhydrid liefert mit Wasser nur diese Säure zurück. Das Anhydrid liefert mit kaltem, alkoholischem Ammoniak

Das Ammoniumsalz der α-Dichlor-s-dimethylsuccinaminsäure, $\begin{matrix} CH_3\cdot CCl\cdot COONH_4 \\ | \\ CH_3\cdot CCl\cdot CONH_2 \end{matrix}$, das beim Erwärmen mit 50 proc. Alkohol in Chlorammonium, Kohlendioxyd und Chlortiglinsäureamid, $\begin{matrix} CH_3 - CCl \\ \| \\ CH_3 - C - CONH_2 \end{matrix}$ (Schmp. 108°) zerfällt (196).

asymm. Dimethylbernsteinsäure, $\begin{matrix} CH_2\cdot COOH \\ | \\ (CH_3)_2\cdot C\cdot COOH \end{matrix}$, entsteht aus dem durch Oxydation von Mesitylsäure mit Permanganat erhaltenen Dimethylsuccinimid durch Verseifen mit Kalilauge (148); aus Isobutenyltricarbonsäureester (199, 200, 201, 202) und Methylisobutenyltricarbonsäureester (206); aus Copaivabalsamöl (203); aus Isobutylencyanid, $\begin{matrix} (CH_3)_2\cdot C\cdot CN \\ | \\ CH_2\cdot CN \end{matrix}$, durch Verseifen mit Salzsäure (204). -- Dicke, kurze Prismen vom Schmp. 140°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol.

Salze. Ammoniaksalz bildet trikline Prismen; Magnesium-, Calcium-, Baryumsalz sind krystallinisch und leicht löslich; das Bleisalz ist ein schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Das Silbersalz, $Ag_2C_6H_8O_4$, ist ein schwer löslicher, weisser Niederschlag.

asymm. Dimethylbernsteinsäureanhydrid, $\begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ | \\ C(CH_3)_2\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O$, entsteht beim Erhitzen der Säure auf 190°. Schmp. 29°. Siedep. 230° bei 782 Millim. Druck (205).

Trimethylbernsteinsäure, $C_7H_{12}O_4 = C_2H(CH_3)_3(CO_2H)_2$, entsteht beim Erhitzen von α-Bromisobuttersäureester und Natriummethylmalonsäureester in Gegenwart von Xylol bei 180—200° (207), sowie durch Einwirkung von α-Bromisobuttersäureester auf die Natriumverbindung des α-Cyanpropionsäureesters (208), Verseifen des entstandenen Trimethylcyanbernsteinsäureesters und Abspaltung von Kohlendioxyd. — Durchsichtige Prismen (aus Benzol); prismatische Krystalle (aus Wasser). Schmp. 139·5; 140—141°; giebt bei 152° deutlich Wasser ab. Leitvermögen $M\infty = 351$; $K = 0{\cdot}031$.

Die mässig verdünnte Lösung des neutralen Ammoniumsalzes giebt mit Magnesium-, Strontium-, Baryum-, Cadmiumchlorid, ferner mit Kobalt- und Nickelsulfat weder in der Kälte noch in der Hitze eine Fällung. Calciumchlorid giebt in der Hitze einen aus durchsichtigen Prismen von quadratischem Aussehen bestehenden Niederschlag, der sich in der Kälte nicht wieder löst. Zinksulfat giebt in der Hitze eine krystallinische Fällung, die sich in der Kälte wieder löst. Mangansulfat giebt in der Kälte keinen Niederschlag, in der Hitze eine Trübung; Eisenchlorid gelbe Flocken; Kalialaun beim Stehen oder Erwärmen weisse Flocken; Kupfersulfat einen blaugrünen, krystallinischen Niederschlag; Sublimat einen weissen, körnigen, Silbernitrat einen weissen, pulvrigen, Bleinitrat einen pulvrigen Niederschlag.

Ob stereo-isomere Trimethylbernsteinsäuren existiren, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt (209).

Tetramethylbernsteinsäure, $C_8H_{14}O_4 = \begin{matrix} C(CH_3)_2COOH \\ | \\ C(CH_3)_2COOH \end{matrix}$, entsteht neben α-Trimethylglutarsäure (?) bei der Einwirkung von molekularem Silber auf α-Bromisobuttersäureester (210, 211). Die Trennung beider Säuren beruht auf der Flüchtigkeit der Tetramethylbernsteinsäure mit Wasserdämpfen. — Sie bildet kurze, baumförmige, verästelte Krystalle, löst sich schwer in kaltem Wasser, mässig leicht in heissem, sowie in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff;

in Alkohol und Benzol ist sie leicht löslich, unlöslich dagegen in Ligroïn. Der Schmelzpunkt der Säure wechselt mit der Art des Erhitzens; lässt man die Temperatur des Bades rasch bis etwa auf 180° und dann langsam weiter steigen, so schmilzt die Säure bei 190—192°; erhitzt man rasch, so tritt Schmelzen erst bei 200° ein. Molekulargewicht gefunden nach der Siedemethode 159 resp. 157, nach der Gefriermethode 183 (ber. 174). Elektrolytische Leitfähigkeit: K = 0·0320. Durch Destillation oder durch kurzes Kochen der Säure geht sie in das

Anhydrid, $\begin{matrix} C(CH_3)_2CO \\ | \\ C(CH_3)_2CO \end{matrix}\!>\!O$, über; dasselbe erhält man auch beim Erwärmen der Säure mit Acetylchlorid, sowie durch Einwirkung von Brom und Phosphor auf die Säure. — Feine Nädelchen (aus heissem Ligroïn, oder durch Sublimation). Schmp. 147°; Siedep. 230·5°. Sehr leicht flüchtig; riecht durchdringend nach Kampher. Frisch destillirtes oder sublimirtes Anhydrid stellt ein weisses, sammetweiches Pulver dar, das nach wenig Augenblicken harzig zusammenballt. In kaltem Wasser und Sodalösung kaum löslich.

Tetramethylsuccinimid, $C_6H_{12}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$, entsteht beim Erhitzen von tetramethylbernsteinsaurem Ammonium im Einschmelzrohr auf 230°, sowie bei 1—2stündigem Erhitzen des Säureanhydrids mit wässrigem Ammoniak im Rohr auf 100°. — Dünne, flache Nadeln vom Schmp. 187°. Sublimirt auf dem Wasserbade und ist destillirbar. In Ligroïn ist es schwer, in den übrigen Lösungsmitteln sehr leicht löslich (212).

Tetramethylsuccinanil, $C_6H_{12}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NC_6H_5$, entsteht durch kurzes Kochen von 1 Mol. Säure mit 2 Mol. Anilin. — Nadeln (aus heissem, verdünntem Alkohol oder Benzol-Ligroïn) vom Schmp. 88° (212).

Phenylhydrazinverbindung, $C_{14}H_{18}N_2O_2$, bildet breite, flache, glänzende Nadeln vom Schmp 124°.

Aethylbernsteinsäure, $\begin{matrix} C_2H_5CHCOOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$, entsteht durch Destillation von Butenyltricarbonsäure oder Verseifen ihres Esters (213, 214), sowie in geringer Menge durch Verseifen des Aethylbutenyltricarbonsäureesters (215); sie bildet sich ferner bei der Reduction von Jodäthylbernsteinsäure (Schmp. 152°) mit Schwefelsäure und Zink (217). — Sie krystallisirt anscheinend rhombisch. Schmp. 97° (216). Siedep. 243°.

Salze (213). Calciumsalz, $C_6H_8O_4Ca \cdot 2H_2O$, schwer löslich.

Calciumsalz, $(C_6H_9O_4)_2Ca + 3H_2O$, ist ein weisses Pulver.

Kaliumsalze, $C_6H_8O_4K_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ und $C_6H_9O_4K$.

Zinksalz, $C_6H_8O_4Zn + 2H_2O$.

Baryumsalz, $C_6H_8O_4Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$; Prismen.

Strontiumsalz, $C_6H_8O_4Sr$.

Methylester, $C_6H_8O_4(CH_3)_2$, siedet bei 202—205° und hat die Dichte 1·051 bei 34°.

Aethylester, $C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$. Siedep. 223—226°; spec. Gew. 1·030 bei 21°.

Amid, $C_6H_8O_4(NH_2)_2$, bildet weisse, in kaltem Wasser und Alkohol unlösliche Nadeln vom Schmp. 214°.

Aethylbernsteinsäureanhydrid, $\begin{matrix} CHC_2H_5CO \\ | \\ CH_2 \quad CO \end{matrix}\!>\!O$, wird bei — 19° zähflüssig; spec. Gew. = 1·165 bei 34°.

symm. Diäthylbernsteinsäure, $\begin{matrix} CHC_2H_5 \cdot COOH \\ | \\ CHC_2H_5 \cdot COOH \end{matrix}$ (255, 229), existirt in

zwei Modificationen, die durch Verseifen des Aethylbutenyltricarbonsäureesters mit Schwefelsäure gewonnen und durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser von einander getrennt werden (218, 219, 220, 221).

Anti-s-Diäthylbernsteinsäure, $C_8H_{14}O_4$, Molekulargewicht nach der Gefriermethode gefunden, 178·4 (ber. 174), krystallisirt in anscheinend rhombischen Krystallen vom Schmp. 129°; wird sie nicht weit über denselben erhitzt, so erstarrt sie rasch wieder und zeigt bei wiederholtem Schmelzen, dass keine Veränderung eingetreten ist. Durch rasches Erhitzen kann sie in das

Anhydrid, $\begin{array}{l} CHC_2H_5CO \diagdown \\ \vert \qquad\qquad\quad O \\ CHC_2H_5CO \diagup \end{array}$, vom Siedep. 245—246° übergeführt werden, welches ein farbloses Oel darstellt, in Wasser untersinkt und beim Kochen mit Wasser sich wieder in die Säure zurückverwandelt.

2·4 Thle. Säure lösen sich in 100 Thln. Wasser von 23°; sehr leicht löslich ist sie in siedendem Wasser, in heissem und kaltem Eisessig, aus welchem sie in Form grösserer, warzenförmiger Aggregate auskrystallisirt, ferner in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform; leicht wird sie auch von heissem Benzol aufgenommen (Unterschied von der Parasäure), während kaltes Benzol und Schwefelkohlenstoff nur wenig, Ligroïn nicht lösen.

Bei längerem Erhitzen im Rohr mit Salzsäure auf 200° oder unter denselben Bedingungen mit Wasser während 18 Stunden auf 190° geht die Säure in ihr Isomeres, die Parasäure, über.

Salze. Natriumsalz, $C_8H_{12}O_4Na_2$, ist eine körnige, weisse Masse.

Calciumsalz, $C_8H_{12}O_4Ca + H_2O$.

Kupfersalz, $C_8H_{12}O_4Cu + H_2O$, helles, blaugrünes Pulver.

Zinksalz, $C_8H_{12}O_4Zn + 6H_2O$, blättig krystallinische Masse; in kaltem Wasser löslicher als in heissem.

Para-s-Diäthylbernsteinsäure, $C_8H_{14}O_4$, entsteht auch durch Reduction der Xeronsäure (223). Molekulargewicht, nach der Gefriermethode bestimmt, = 177·6 (Theorie = 174). Sie krystallisirt in schiefen (monoklinen), langgesteckten, rhomboëdrisch-tafelförmigen Krystallen mit einem Winkel von 69—70° zwischen den Kantrichtungen; Auslöschungsrichtung normal resp. parallel mit der einen (kürzeren) deutlich spaltbaren Kantrichtung. Zwillingskrystalle mit der anderen (längeren) Kantrichtung.

Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen 188°, bei rascherem 192°. 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 0·61 Grm., bei 95° 6·7 Grm Säure.

Geht beim Erhitzen auf 200—220° in das Anhydrid der Antisäure über.

Salze. Natriumsalz, $C_8H_{12}O_4Na_2$, durchsichtige, amorphe, leicht lösliche Masse.

Calciumsalz, $C_8H_{12}O_4Ca + 2H_2O$, bildet blättrige Krystalle (aus Wasser).

Kupfersalz, $C_8H_{12}O_4Cu + H_2O$.

Zinksalz, $C_8H_{12}O_4Zn + 2H_2O$.

Silbersalz ist ein schwer lösliches, nicht lichtbeständiges Pulver.

Aethylester, $C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$, aus molekularem Silber und α-Jodbuttersäureäthylester bei 100° bereitet, siedet bei 233° und hat das spec. Gew. 0·991 bei 15° (224).

asymm. Diäthylbernsteinsäure, $\begin{array}{l} C(C_2H_5)_2COOH \\ \vert \\ CH_2\cdot COOH \end{array}$, entsteht durch Verseifen des Isohexenyltricarbonsäureesters mit Schwefeläure. — Die Säure ist in Wasser schwer löslich, scheidet sich daraus ölig ab und wird nur langsam fest. Schmp. 86° (?).

Anhydrid, $\begin{matrix} C(C_2H_5)_2CO \\ | \\ CH_2 \quad CO \end{matrix} \rangle O$, siedet bei 271° unter 768·3 Millim. Druck.

symm. Aethylmethylbernsteinsäure, $\begin{matrix} CH_3CHCOOH \\ | \\ C_2H_5CHCOOH \end{matrix}$, existirt in zwei Formen; sie entstehen bei der Verseifung von Methylbutenyltricarbonsäureester (226, 227) mit Schwefelsäure.

Die Parasäure bildet blendend weisse Krystalle vom Schmp. 167·5°; sie geht beim Erhitzen in das Anhydrid der

Mesosäure über, welches bei 84° (228) schmilzt und nur langsam krystallisirt. Leitvermögen $K = 0{\cdot}0201$. Das

Anhydrid, $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot CO \\ | \\ C_2H_5 \cdot CH \cdot CO \end{matrix} \rangle O$, ist flüssig und siedet bei 243°.

Aethyldimethylbernsteinsäure, $C_2H(CH_3)_2 \cdot C_2H_5(CO_2H)_2$ (230, 231), wird erhalten durch Einwirkung von Bromisobuttersäureester auf die Xylollösung von Natriummalonsäureester und Verseifen des Reactionsproduktes mit alkoholischem Kali. — Die Säure bildet tafelförmige Kryställchen mit gerundeten Flächen oder lange, säulenförmige, quergegliederte, derbe Krystalle (aus Benzol); gut ausgebildete, winzige Kryställchen (aus Ligroïn). Schmp. 139°; giebt bei 145° stürmisch Wasser ab. Leitvermögen $K = 0{\cdot}056$. Die Säure löst sich bei 17·5° in 27 Thln. Wasser; heisses Wasser löst leicht, beim Erkalten scheiden sich zunächst lange, stark glänzende, durchsichtige Nadeln, welche lebhafte Polarisationsfarben zeigen, aber nach einiger Zeit in kleine, matte, prismatische Krystalle zerfallen, aus.

Die Säure lässt sich nicht in eine isomere verwandeln.

Propyldimethylbernsteinsäure, $C_2H(CH_3)_2(C_3H_7)(COOH)_2$, entsteht durch 12 stündiges Erhitzen von 23 Thln. Natrium, 202 Thln. Propylmalonsäureester, 195 Thln. α-Bromisobuttersäureester und 200 Thln. Xylol auf 180—200° und Verseifen mit concentrirter, wässriger Kalilauge im Autoclaven bei derselben Temperatur (231). Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, bei langsamem Verdunsten der kalt gesättigten Lösung werden gut ausgebildete Krystalle erhalten. System rhombisch;

Combinationen $\infty P \infty$; $\infty \breve{P} \infty$; $\infty P P$, oder zuweilen nur $\infty \bar{P} \infty$; $\infty \breve{P} \infty \cdot P$; Prisma immer untergeordnet ausgebildet; Spaltbarkeit vollkommen nach den Pinakoïden.

Die Säure löst sich bei 17·5° in ca. 230 Thln. Wasser, in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff ist dieselbe nicht, in absolutem Aether und Aceton leicht, in Chloroform ziemlich, in Alkohol und Eisessig gut löslich. Leitvermögen: $M \infty = 350$; $K = 0{\cdot}055$.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 140°; wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes tritt lebhafte Wasserabspaltung ein.

Versuche zur Umlagerung in eine isomere Säure waren erfolglos.

Allylmethylbernsteinsäure, $C_2H_2(CH_3)(C_3H_5)(CO_2H)_2$ (Ber. 25, pag. 490), entsteht in 2 Formen beim Erhitzen von Allylmethyltricarbonsäure auf 150°.

Die Anti- (Meso-) Säure bildet kleine Nadeln vom Schmp. 86—87°, die sich in 27 Thln. Wasser lösen. Leitvermögen $K = 0{\cdot}0233$ ($\mu \infty = 351$).

Die Parasäure krystallisirt in Prismen vom Schmp. 147—148°. Ist schwer löslich in Wasser (1 : 66 bei 20°). Bei längerem Erhitzen auf 170° geht sie in das Anhydrid über, aus welchem mit Wasser die Antisäure gebildet wird. Leitvermögen $K = 0{\cdot}0243$ ($\mu \infty = 351$).

Allyläthylbernsteinsäure, $C_9H_{14}O_4 = C_2H_2(C_2H_5)(C_3H_5)(COOH)_2$, entsteht in zwei Modificationen beim Erhitzen der Allylbutenyltricarbonsäure (232).

Die Antisäure (Mesosäure) bildet sehr kleine asymmetrische Tafeln und schmilzt zwischen 108—110°, 110—115° (Ber. 25, pag. 489); sie löst sich in 37 Thln. Wasser. Affinitätsgrössen $K = 0·0359$ ($\mu\,\infty = 350$).

Die Parasäure bildet kleine, rhombische Blättchen vom Schmp. 155—156°, 163—166°, und ist in kaltem Wasser schwer löslich (in 110 Thln. bei 20°). Affinitätsgrössen $K = 0·0269$ ($\mu\,\infty = 350$).

symm. Diisopropylbernsteinsäure, $C_{10}H_{18}O_4 = \begin{matrix} C_3H_7CHCOOH \\ | \\ C_3H_7CHCOOH \end{matrix}$, existirt in zwei isomeren Modificationen, die durch ihre verschiedene Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen getrennt werden (233a). Sie entstehen bei der Einwirkung von molekularem Silber auf Bromisovaleriansäureäthylester.

α-Säure bildet dendritische Krystalle (aus Wasser), die bei raschem Erhitzen zwischen 167—168° schmelzen; spaltet jedoch schon unterhalb dieser Temperatur Wasser ab und geht in ein öliges Anhydrid über. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Aether, Alkohol, Chloroform nehmen die Säure leicht, Benzol schwerer auf; kaltes Wasser löst schwer, heisses leichter.

Salze. Das Natriumsalz stellt eine in Wasser leicht lösliche Krystallmasse dar.

Das Baryumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Ba + 5H_2O$, bildet krystallinische Häute. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 7·7 Thle. wasserfreies Salz.

Strontiumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Sr + 3H_2O$; 100 Thle. Wasser von 18° lösen 15·3 Thle. wasserfreies Salz.

Calciumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Ca + 4H_2O$, ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 3·3 Thle. wasserfreies Salz.

Magnesiumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Mg + 7H_2O$; 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 10·6 Thle. wasserfreies Salz.

Mangansalz, $C_{10}H_{16}O_4Mn + 7H_2O$, ist fleischfarben, undeutlich krystallinisch. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 4·71 Thle. wasserfreies Salz.

Kobaltsalz, $C_{10}H_{16}O_4Co + 7H_2O$, bildet lasurblaue, undeutlich krystallinische Blättchen, die bei 120° amethystfarben werden. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 8·34 Thle. wasserfreies Salz.

Nickelsalz, $C_{10}H_{16}O_4Ni + 5H_2O$, bildet hellgrüne, undeutliche Krystallblättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 8·32 Thle. wasserfreies Salz.

Zinksalz, $C_{10}H_{16}O_4Zn$, ist ein weisser Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 24° lösen 0·066 Thle. Salz.

Cadmiumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Cd + 4H_2O$, ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0·84 Thle. wasserfreies Salz.

Kupfersalz, $C_{10}H_{16}O_4Cu + H_2O$, ist ein smaragdgrüner, krystallinischer Niederschlag. Wird beim Trocknen hellgrün. 100 Thle. Wasser von 24° lösen 0.099 Thle. wasserfreies Salz.

Bleisalz, $C_{10}H_{16}O_4Pb$, ist ein weisser Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 0·058 Thle. Salz.

Silbersalz, $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$, ist ein weisser Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0·062 Thle. Salz.

β-Säure bildet schneeweisse, körnige Krystalle (aus Benzol). In kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem; wird von Alkohol und von Chloroform leicht aufgenommen. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schmp. 199 bis 200°. Spaltet auch bei längerem Erhitzen auf 210° kein Wasser ab; sublimirt vielmehr bei dieser Temperatur in Nadeln.

Salze. Baryumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Ba + 2H_2O$, bildet krystallinische Häute.

Strontiumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Sr + 4H_2O$. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 16·6 Thle. wasserfreies Salz.

Calciumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Ca + 2H_2O$. 100 Thle. Wasser von 14° lösen 5·7 Thle. wasserfreies Salz.

Magnesiumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Mg + 5H_2O$. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 12·5 Thle. Salz.

Mangansalz, $C_{10}H_{16}O_4Mn + 3H_2O$, ist ein weisses, undeutlich krystallinisches Salz. 100 Thle. Wasser lösen bei 25° 5·9 Thle. Salz.

Nickelsalz, $C_{10}H_{16}O_4Ni + 4H_2O$, ist hellgrün, krystallinisch. 100 Thle. Wasser von 25° lösen 4·7 Thle. wasserfreies Salz.

Kobaltsalz, $C_{10}H_{16}O_4Co + 3H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 6·65 Thle. wasserfreies Salz.

Zinksalz, $C_{10}H_{16}O_4Zn$. 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 0·195 Thle. Salz.

Cadmiumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Cd + 3H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 31° 2·292 Thle. wasserfreies Salz.

Kupfersalz, $C_{10}H_{16}O_4Cu$, ist blaugrün.

Bleisalz, $C_{10}H_{16}O_4Pb$. 100 Thle. Wasser von 13° lösen 0·045 Thle. Salz.

Silbersalz, $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$, ist ein weisser, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 0·046 Thle. Salz.

Phenylbernsteinsäure, $C_6H_5 \cdot CH \cdot (COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht durch Verseifen des zugehörigen Nitrils, das durch Erhitzen von ω-Chlorstyrol mit Cyankalium und Alkohol auf 200—220° gewonnen wird; sie bildet sich ferner beim Kochen von Phenylacetbernsteinsäureester mit sehr concentrirter Kalilauge (233); desgleichen beim Schmelzen von Phenylcarboxylbernsteinsäure, $C_{11}H_{10}O_6$ (234), und endlich beim Schmelzen von Hydrocornicularsäure mit Kali (234).

Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Warzen vom Schmelzpunkt 167°. Leicht löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Aceton, sehr schwer in Schwetelkohlenstoff und Chloroform; fast unlöslich in Benzol und Ligroïn. Geht beim Erhitzen für sich oder mit Acetanhydrid in das

Anhydrid, $C_{10}H_8O_3$, über. Schmp. 45—50°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Benzol und Ligroïn. Wird von Soda in die Säure zurückverwandelt.

Diphenylbernsteinsäure, $C_2H_2(C_6H_5)_2(COOH)_2$, existirt in zwei Formen:

α-Säure, $C_2H_2(C_6H_5)_2(CO_2H)_2 + H_2O$, entsteht beim Erhitzen von Phenylbromessigsäure mit alkoholischem Cyankalium (235), sowie beim Behandeln von Stilbendicarbonsäureanhydrid mit Natriumamalgam in verdünnter alkalischer Lösung. — Dicke Prismen (aus Wasser), feine Nadeln (aus verdünnter Essigsäure), grosse, rautenförmige Tafeln (aus Benzol oder Aether). Löst sich in 2·265 Thln. absolutem Alkohol von 21° (237). Verbrennungswärme = 1848·3 Cal. (240). Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 183°, wird dann sogleich wieder fest und schmilzt dann wieder bei 220° (Anhydridbildung). Geht beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in die β-Säure über. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in Kohlendioxyd, Stilben und Dibenzyl. Wird von Oxydationsmitteln sehr schwer angegriffen; mit Chromsäure und Eisessig enstehen Benzoësäure und eine in Wasser unlösliche Säure.

Aethylester, $C_{16}H_{13}O_4(C_2H_5)$. Schmp. 140°.

Diäthylester, $C_{16}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Schmp. 84—85°.

Anhydrid, $C_{16}H_{12}O_3$, entsteht beim Schmelzen der Säure. Täfelchen (aus Chloroform) vom Schmp. 111—112° (237, 238); geht durch Alkali in die α-Säure über (237).

Dinitrodiphenylbernsteinsäure, $C_{16}H_{12}(NO_2)_2O_4 + H_2O$, ensteht beim Auflösen der Säure in kalter, rauchender Salpetersäure. Schmilzt allmählich bei 100°, wird bei 150° fest und schmilzt dann bei 226°. Löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Essigsäure.

β-Säure, $C_2H_2(C_6H_5)_2(CO_2H)_2$, entsteht neben der α-Säure aus Stilbendicarbonsäureanhydrid; sowie aus der α-Säure bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 200°. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 229°, bei schnellem Erhitzen 252° (239); Verbrennungswärme = 1822·9 Cal. (240). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol und Eisessig; löst sich in 88·976 Thln. absolutem Alkohol von 21° (237). Geht bei längerem Erhitzen auf 230° in das Anhydrid der α-Säure über. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Kohlendioxyd und Diphensuccindon (239), $C_{16}H_{10}O_2$ (Schmp. 202°). Geht beim Behandeln mit Acetylchlorid schwerer als die α-Säure in ihr

Anhydrid, $C_{16}H_{12}O_3$, über; dasselbe ist dem α-Anhydrid sehr ähnlich, schmilzt bei 112°, wird aber durch Alkalien wieder in die β-Säure übergeführt (237, 238).

Zur Trennung der beiden Säuren von einander eignen sich die Baryumsalze, von denen sich das α-Salz in 312 Cbcm. Wasser von 17—18° und das β-Salz in 4·742 Grm. Wasser löst (238).

Dinitroverbindung, $C_{16}H_{12}(NO_2)_2O_4$. Schmp. 242°. Geht durch Reduction mit Zinnchlorür in die

Diamidoverbindung, $C_{16}H_{12}(NH_2)_2O_4$, über. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 280°.

Diäthylester, $C_2H_2(C_6H_5)_2(CO_2C_2H_5)_2$, kleine, glanzlose Nadeln vom Schmp. 136°. — Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Phenylmethylbernsteinsäure, $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot COOH \\ | \\ CH_3CH\cdot COOH \end{matrix}$ (243), entsteht in zwei Modificationen aus α-Cyanpropionsäureester, α-Bromphenylessigsäureester und Natrium und Verseifen des so dargestellten Phenylmethylcyanbernsteinsäureesters. Die beiden Säuren werden durch fractionirte Krystallisation aus Wasser gewonnen.

Die Antisäure (»maleïnoïde«) schmilzt bei 170—171°; giebt beim Erhitzen über 193° Wasser ab. Leitvermögen: $K = 0{\cdot}0233$.

Die Parasäure (»fumaroïde«) schmilzt bei 192—193°; sie ist in Wasser schwerer löslich als die Antisäure. Leitvermögen: $K = 0{\cdot}0372$. Beim Schmelzen giebt sie Wasser ab und liefert ein zwischen 310—320° übergehendes, öliges Anhydrid, das an der Luft langsam wieder Wasser aufnimmt und in die Antisäure übergeht. (Charakteristisch!); erwärmt man dagegen das Anhydrid mit Wasser, so bildet sich ein Gemenge beider Säuren.

Tetraphenylbernsteinsäurenitril, $C_{28}H_{20}N_2$ (244).

Darstellung. Man löst ein Atom Natrium in absolutem Alkohol auf und fügt dazu 1 Mol. Diphenylacetonitril; es scheidet sich beim Erkalten ein dicker, weisser Krystallbrei aus; darauf fügt man die ätherische Lösung von 1 At. Jod in kleinen Portionen hinzu, versetzt mit Wasser, filtrirt den ungelöst bleibenden weissen Körper ab und wäscht ihn mit Wasser und heissem Alkohol aus.

Das Nitril bildet kleine, flache Nadeln; bei langsamem Erhitzen schmilzt es bei ca. 180°, bei mässig raschem Erwärmen bei 213—215°, bei raschem Erhitzen erst bei 230°. Es ist äusserst schwer löslich in heissem Alkohol, Aether und Ligroïn, schwer löslich in Eisessig, leicht dagegen in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Eine nahe zum Sieden erhitzte Lösung der Substanz in Eisessig zeigt eine röthliche Färbung, die beim Erkalten verschwindet.

Mit dem Nitril ist identisch das »polymere Diphenylacetonitril« von NEURE (245) und von ANSCHÜTZ und KÖNIG (246).

Tetraphenylbernsteinsäure, $\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C-COOH\\ \quad\;\;\vert\\ (C_6H_5)_2C-COOH\end{array}$, entsteht durch Verseifen des Aethylesters mit Kali und Zerlegen des Kaliumsalzes. — Schmilzt unter Zersetzung bei 260—262°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether (247).

Aethylester, $\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C\cdot COOC_2H_5\\ (C_6H_5)_2C\cdot COOC_2H_5\end{array}$, entsteht durch Einwirkung von molekularem Silber auf Diphenylchloressigsäureester. Schmp. 88—89°.

Benzylbernsteinsäure, $\begin{array}{l}C_7H_7\cdot CH\cdot COOH\\ \quad\quad\;\vert\\ \quad\;\; CH_2\cdot COOH\end{array}$ (241, 242, 222), erhält man durch Verseifen von Benzyläthenyltricarbonsäureester mit alkoholischem Kali und Erhitzen der entstandenen Säure. — Weisse Blättchen (aus Aceton nach Zusatz von Aether und Ligroïn). Schmp. 161°. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser. Leitvermögen: $K = 0{\cdot}00905$.

Anhydrid, $\begin{array}{l}C_7H_7CH\,CO\diagdown\\ \quad\;\vert\qquad\qquad O\\ \;\;CH_2CO\diagup\end{array}$, schmilzt bei 99°.

Benzylmethylbernsteinsäure, $\begin{array}{l}C_7H_7CHCOOH\\ \quad\;\;\vert\\ CH_3CHCOOH\end{array}$ (241), existirt in 2 Formen; man erhält ein zwischen 123 und 130° schmelzendes Gemisch derselben beim Verseifen von Benzylpropenyltricarbonsäureester mit alkoholischem Kali. Die

Mesosäure erhält man daraus durch zwölfstündiges Erhitzen im Oelbade auf 250°; das so gebildete Anhydrid vom Schmp. 108—110° und dem Siedep. 197° unter 31 Millim. Druck giebt beim Kochen mit Wasser die bei 138° schmelzende Mesosäure. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich.

Die Parasäure erhält man, indem man 2 Grm. des Gemisches mit 2 Cbcm. concentrirter Schwefelsäure und 5 Cbcm. Wasser 2 Tage lang im Rohr auf 200 bis 240° erhitzt. Feine Nadeln vom Schmp. 159—160°.

Benzyldimethylbernsteinsäure, $C_2H(C_7H_7)(CH_3)_2(CO_2H)_2$ (244, 241), entsteht durch Erhitzen von 215 Thln. Benzylmalonsäureester und 215 Thln. Xylol mit 19·7 Grm. Natrium bis zur Lösung der letzteren und des Reactionsproduktes mit 168 Thln. Bromisobuttersäureester durch 10 Stunden auf 190—205° im Auctoclaven unter einem Druck von 5—6 Atmosphären.

Von dem gebildeten Ester wird die Fraction 200—220° mit wässrigem Kali bei 200° unter Druck verseift.

Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in kurzen Nadeln vom Schmp. 140°; sie giebt bei 152° deutlich Wasser ab. Leitvermögen: $M\infty = 350$; $K = 0{\cdot}046$.

Die Säure löst sich in ca. 500 Thln. Wasser von 25°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, etwas schwerer in kaltem Benzol.

Versuche, die Säure umzulagern, blieben erfolglos.

symm. Benzyläthylbernsteinsäure, $\begin{array}{l}C_7H_7\cdot CH\cdot COOH\\ \quad\quad\;\vert\\ C_2H_5CHCOOH\end{array}$ (222, 227), entsteht in 2 Formen beim Verseifen von Benzylbutenyltricarbonsäureester mit alkoholischem Kali.

Die Parasäure schmilzt bei 157·5°, geht beim Schmelzen in das Anhydrid der Mesosäure über.

Die Mesosäure schmilzt bei 123·5°; ihr Anhydrid hat den Schmp. 47°, den Siedep. 207·5° unter 41 Millim. Druck.

Acetbernsteinsäureester, $(C_2H_3O)C_2H_3(CO_2C_2H_5)_2$, verbindet sich mit Ammoniak zu α-Amidoäthylidenbernsteinsäureester, $CH_3 \cdot C(NH_2):C(COOC_2H_5)CH_2 \cdot COOC_2H_5$ (in ähnlicher Weise reagiren Methyl- und Phenylacetbernsteinsäureester) (248); mit salzsaurem Benzamidin unter Zusatz von Kaliumcarbonat entsteht Phenylmethyloxypyrimidinessigester (249).

Diacetbernsteinsäure, $(C_2H_3O)_2 \cdot C_2H_2(COOH)_2$, wird durch Verseifen des Aethylesters (4 Thle.) mit 25proc. Natronlauge (5 Thle.) bei Zimmertemperatur gewonnen. Die Säure zersetzt sich bei 160°, löst sich in Alkohol, Wasser und, schwer, in Aether; sie besitzt keine reducirenden Eigenschaften, giebt keine Reaction mit Eisenchlorid; beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verliert sie Wasser und Kohlendioxyd; beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 140 bis 160° wird Kohlendioxyd abgespalten. Beim Kochen mit Ammoniak bildet sich ein Pyrrolderivat; beim Erwärmen mit Salzsäure Carbopyrotritarsäure (250).

Aethylester, $(C_2H_3O)_2C_2H_2(COOC_2H_5)_2$, wird durch Verseifen mit etwas mehr als der berechneten Menge 3proc. Natronlauge bei Zimmertemperatur in Acetonylaceton übergeführt (250); Ammoniak und primäre Amine erzeugen Pyrrolderivate (251, 249).

Oxalbernsteinsäureäthylester, $\begin{array}{ll} CO \text{———} & CNa \cdot COOC_2H_5 \\ | & | \\ COOC_2H_5 & CH_2 \cdot COOC_2H_5 \end{array}$ (252), entsteht durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Oxalester und Bernsteinsäureester. — Er stellt eine farblose, wasserklare, ölige Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch dar, die unter einem Druck von 16—18 Millim. bei 155 bis 156° siedet, unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether etc. ist und sich in Alkali leicht löst. Zerfällt beim Erwärmen einer verdünnten Lösung in die Componenten; bildet mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, das beim Erhitzen auf 150—170° in ein Pyrazolonderivat übergeht.

Anilbernsteinsäure (263, 264).

Isobernsteinsäure, $CH_3 \cdot CH(COOH)_2$, Schmp. 130°. Spec. Gew. = 1·455 (253).

Methylester, $CH_3 \cdot CH(COOCH_3)_2$, wird aus α-Chlorpropionsäureester mittelst Kaliumcyanids durch nachheriges Verseifen gewonnen. Siedep. 178 bis 179·5°. Spec. Gew. bei 15° = 1·107 (253).

Bromisobernsteinsäure, $CH_3 \cdot CBr(CO_2H)_2$, Schmp. 117—118°, wird durch Kochen mit alkoholischem Kali in zwei Säuren zerlegt, von denen die eine Adipomalsäure (Nädelchen vom Schmp. 111°), $C_6H_{10}O_5$, ist (254).

Isodibrombernsteinsäure, $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$ (255).

Isosuccinureïd, $\begin{array}{l} \quad\;\; CO - NH \\ \quad\;\;\; | \qquad\quad \diagdown \\ CH_3 - CH \qquad\; CO \\ \quad\;\;\; | \qquad\quad \diagup \\ \quad\;\; CO - NH \end{array}$, bildet sich, wenn man ein inniges Gemenge von Harnstoff und Isobernsteinsäure mit Phosphoroxychlorid erhitzt. Schmp. 192°. Wenig löslich in Aether, leicht in Wasser und Alkohol (256).

α-Amidoisobernsteinsäure = α-Isoasparaginsäure, $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \diagup NH_2 \\ C \\ | \diagdown COOH \\ COOH \end{array}$, entsteht,

wenn Brenztraubensäure zuerst mit Blausäure (von 60—70%), dann mit alkoholischem Ammoniak auf 70° erhitzt und das entstehende Produkt, $C_4H_9N_3O_2$, mit der berechneten Menge Bariumhydrat gekocht wird. — Sie bildet durchsichtige Prismen, die fast unlöslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser sind. Beim Eindampfen der Lösung, sowie beim Erhitzen der festen Substanz über 100° entsteht unter Entwicklung von Kohlendioxyd Alanin. Die Säure ist optisch inaktiv und vereinigt sich mit Säuren und Basen zu meist gut krystallisirenden Salzen (257).

Methylester, $CH_3\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ -COOCH_3\\ \diagdown COOCH_3\end{smallmatrix}$, aus dem Silbersalz der Säure und Jodmethyl, bildet durchsichtige Prismen (aus Wasser), weisse Nadeln (aus Methylalkohol) (259).

α-Amidoïsosuccinaminsäure, α-Isoasparagin, $CH_3-C\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ -COOH\\ \diagdown CONH_2\end{smallmatrix}$, entsteht durch Erhitzen von α-Amidoïsosuccinamid (s. 257) mit wässrigem Ammoniak im Rohr auf ca. 105°. — Hexagonale Krystalle; sehr schwer löslich in kaltem, nicht leicht in heissem Wasser; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in Ammoniak, Kohlendioxyd und α-Alanin. Optisch inaktiv. Vereinigt sich mit Basen und Säuren (258).

β-Benzoyl-α-äthylisobernsteinsäure, $\begin{smallmatrix}C_6H_5\cdot COCH_2\\ CH_3CH_2\end{smallmatrix}\!\!>\!C(CO_2H)_2$ [Phenacyläthylmalonsäure (259)], wird aus dem Kaliumsalz durch Säure abgeschieden. Sie bildet feine Nädelchen oder langgestreckte Blätter, grosse, kreuzförmig angeordnete, vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche (aus Chloroform-Ligroïn); sie schmilzt unter Zerfall in Kohlendioxyd und Benzoyläthylpropionsäure bei 150°; fast unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in heissem Wasser und Benzol, leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Eisessig. Sehr beständig gegen concentrirte Schwefelsäure. Phosphorpentachlorid verwandelt sie in das Dichlorid. Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

Salze. Ammoniumsalz, $C_{13}H_{12}O_5(NH_4)_2$, scheidet sich beim Concentriren der wässrigen Lösung amorph ab, auf Zusatz von Wasser tritt theilweise Dissociation ein.

Das Kaliumsalz, $C_{13}H_{12}O_5K_2$, wird durch Behandeln des Aethylesters mit alkoholischem Kali gewonnen. Weisse, perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol).

Calciumsalz, $C_{13}H_{12}O_5Ca + H_2O$, bildet weisse Blättchen (aus Alkohol).

Silbersalz bildet grosse, lichtbeständige Blätter (aus Wasser).

Aethylester, $\begin{smallmatrix}C_6H_5COCH_2\\ C_2H_5\end{smallmatrix}\!\!>\!C(CO_2C_2H_5)_2$, entsteht durch Einwirkung von Bromacetophenon auf die ätherische Lösung von Natriummalonsäureester; sowie durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure. Er stellt ein nicht unzersetzt destillirbares Oel dar, das in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich ist.

Thiobernsteinsäureäthylester, $C_2H_4(COSC_2H_5)_2$ (260), entsteht aus Bernsteinsäurephenylester und Natriummercaptid, und stellt ein wasserhelles, lauchartig riechendes Oel vom Siedep. 270—271° dar.

Thiobernsteinsäureanhydrid, Sulfosuccinyl, $C_2H_4(CO)_2S$, wird durch Destillation gleicher Theile von Bernsteinsäure und Phosphorpentasulfid gewonnen. Man trennt vom gleichzeitig übergegangenen Bernsteinsäureanhydrid durch Destillation im Vacuum, wobei das Sulfosuccinyl unter 20 Millim. Druck bei 130° übergeht.

Isothiosuccinophenylhydrazinsäure scheidet sich aus der Mischung der Lösungen gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Sulfosuccinyl in warzenförmigen Aggregaten ab, die un-

löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol sind. Schmp. 120°; geht in alkoholischer Lösung langsam bei seinem Schmelzpunkte unter Abgabe von Schwefelwasserstoff sofort in asymm. Succinylphenylhydrazid (Schmp. 216°) über (262, 261).

Acetylendicarbonsäure, $\begin{matrix} C-COOH \\ \| \\ C-COOH \end{matrix}$.

Darstellung (299). Eine kalte Lösung von 50 Grm. Dibrombernsteinsäure in möglichst wenig Alkohol wird mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis in nicht zu grossen Portionen versetzt und eine Stunde gekocht, bis eine Probe sich beim Erkalten nicht mehr milchig trübt. Der sich ausscheidende Niederschlag wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung genau mit Schwefelsäure neutralisirt. Das sich ausscheidende Kaliumsalz wird mit der berechneten Menge 40procentiger Schwefelsäure zersetzt, die Flüssigkeit ausgeäthert und der Auszug verdunstet.

Geht durch Reduction in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure in Adipinsäure (299), mit Zinkstaub und Eisessig in Bernsteinsäure über (300). Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu Oxalessigätherphenylhydrazon (301).

Aethylester, $\begin{matrix} C-COOC_2H_5 \\ \| \\ C-COOC_2H_5 \end{matrix}$, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure bei 0° bereitet, siedet bei 184° unter 200 Millim. Druck. Geht durch Zinkstaub und Salzsäure in Propargyläther, $CH\equiv C-COOC_2H_5$ (Siedep. 119°) über.

Acetylendicarbondiazoessigsäure (302), $C_6H_4N_2O_6$, wird durch Kochen ihres Esters mit verdünnter Schwefelsäure in farblosen, kurzen Nädelchen erhalten, die bei 233° unter Kohlendioxydentwicklung schmelzen. Ist in kaltem Wasser beträchtlich schwerer löslich als in heissem.

Mononatriumsalz, $C_6H_3N_2O_6Na$, bildet lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser); ist in kaltem Wasser schwer löslich.

Methylester, $C_9H_{10}N_2O_6$, entsteht beim Vermischen von Acetylendicarbonsäuremethylester mit Diazoessigmethylester. Die Reaction ist sehr heftig, mit Feuererscheinung verknüpft; man verdünnt daher zweckmässig mit Aether. — Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 118°; derbe Krystalle (aus Methylalkohol). Leicht löslich in Holzgeist, ziemlich schwer in Aether. Wird von concentrirter Schwefelsäure selbst in der Wärme nicht angegriffen. Löst sich in Natronlauge mit vorübergehender Gelbfärbung. Spaltet sich beim Erhitzen auf 220° in Kohlendioxyd und ein Anhydrid, $C_3HN_2\begin{matrix} CO_2CH_3 \\ CO \\ CO \end{matrix}\!\!>\!O$.

Propargylsäure, $HC\equiv C-COOH$, wird durch Erhitzen der wässrigen Lösung des sauren Kaliumsalzes der Acetylendicarbonsäure erhalten (299). Bei Luftabschluss dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, oder auch in Lösung längere Zeit dem Tages- oder Sonnenlichte ausgesetzt, polymerisirt sich die Propargylsäure zu Trimesinsäure (303).

Aethylester, $HC\equiv C-COOC_2H_5$. Siedep. 119°. Er bildet eine orangegelbe Kupferverbindung, die durch Oxydation mit Ferricyankalium Diacetylendicarbonsäure, $C_6H_2O_4 + H_2O$, bildet.

Jodpropargylsäure, $JC\equiv CCOOH$, wird durch Verseifen des Aethylesters mit 5proc. Natronlauge gewonnen. — Kleine, farblose Prismen vom Schmp. 140° (299).

Aethylester, $JC\equiv CCOOC_2H_5$, wird erhalten, wenn man zu der noch feuchten Kupferverbindung des Propargylsäureesters eine Lösung von Jod in Jodkalium fügt. Grosse, farblose Prismen vom Schmp. 68°.

Salze (304). Kaliumsalz, $JC \equiv CCOOK$, kleine, glänzende, hygroskopische Nadeln.

Baryumsalz, $(J \cdot C \equiv C - COO)_2Ba$, amorph, in Wasser leicht löslich. Leitet man durch seine wässrige Lösung einen Dampfstrom, so geht Monojodacetylen, $JC \equiv CH$, über (299).

Kupfersalz, $(J \cdot C \equiv C - COO)_2Cu$.

Silbersalz, $J \cdot C \equiv C - COOAg$, schwerer weisser Niederschlag.

Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4 = COOH \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$, entsteht bei der Oxydation von Sebacinsäure, von Schweinefett, von Cocosnussöl und andern Fetten mit Salpetersäure (305); aus Schleimsäure (306) oder Zuckersäure (307) beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140°; durch Reduction von Muconsäure mit Natriumamalgam (308); aus β-Jodpropionsäure und Silber bei 100—160° (309); bei der Oxydation von Campherphoron oder Isophoron mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure (310); bei der Einwirkung von Jodphosphor auf die aus Picolinsäure und Natriumamalgam zu erhaltende δ-Oxyadipinsäure (311); durch Oxydation von α-Tetrahydronaphtylamin mit Permanganat bei 8—10° (312).

Darstellung (313, 314). Man kocht Sebacinsäure mit Salpetersäure, bis ein in Wasser leicht lösliches Säuregemisch entstanden ist; man verjagt die Salpetersäure und krystallisirt die Adipinsäure aus Wasser um. Um sie von geringen Beimengungen von Bernsteinsäure zu befreien, wird sie geschmolzen, gepulvert und mit Aether aufgenommen. Bernsteinsäure bleibt zurück (313).

Die Adipinsäure bildet Blätter oder glatte Nadeln vom Schmp. 148—149°; 149—149·5° (312, 315); sie ist unzersetzt und ohne Anhydridbildung destillirbar; Siedep. unter 10 Millim. Druck bei 205·5°; unter 15 Millim. Druck bei 216·5°; unter 50 Millim. Druck bei 244·5°; unter 100 Millim. Druck bei 265° (315). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser; 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1·44 Thle. Säure; 100 Thle. Aether nehmen bei derselben Temperatur 0·605 Thle. Säure auf. Heisse, concentrirte Salpetersäure ist ohne Einwirkung. Die Säure bildet leicht übersättigte Lösungen.

Salze (313, 314). Das Ammoniumsalz, $(NH_4)_2C_6H_8O_4$, bildet glänzende Blätter, die bei 100° 1 Mol. Ammoniak abgeben und bei 120—150° in die Säure übergehen. Krystallisirt monoklin. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 39·97 Thle. Salz.

Natriumsalz, $Na_2C_6H_8O_4 + 2H_2O$, bildet eine weisse Krystallmasse; $+ \frac{1}{2}H_2O$, perlmutterglänzende Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 58·49 Thle., bei 100° 57·29 Thle. Salz.

Kaliumsalz, $K_2C_6H_8O_4$, ist zerfliesslich. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 65·12 Thle. Salz.

Kaliumsalz, $K_2O_6H_8C_4 + KC_6H_9O_4$, stellt feine Nadeln dar.

Magnesiumsalz, $MgC_6H_8O_4 + 4H_2O$, bildet eine grobkörnige, krystallinische Masse. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 25·01 Thle., von 100° 21·71 Thle. wasserfreies Salz.

Calciumsalz, $Ca \cdot C_6H_8O_4 + H_2O$, ist ein krystallinischer Niederschlag oder feine Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 0·409 Thle., bei 100° 1·20 Thle. wasserfreies Salz.

Strontiumsalz, $Sr \cdot C_6H_8O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (über H_2So_4 getrocknet), bildet Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 13·61 Thle. und bei 100° 2·72 Thle. wasserfreies Salz.

Bariumsalz, $Ba \cdot C_6H_8O_4$, ist ein grobkörniger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 12·24 Thle., bei 100° 7·47 Thle. Salz.

Zinksalz, $Zn \cdot C_6H_8O_4 + 2H_2O$, ist ein grobkrystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0·168 Thle., bei 100° 0·043 Thle. wasserfreies Salz.

Cadmiumsalz, $Cd \cdot C_6H_8O_4 + 2H_2O$, bildet Oktaëder. 100 Thle. Wasser lösen bei 10° 0·267 Thle., bei 100° 0·217 Thle. wasserfreies Salz.

Quecksilbersalz, $Hg \cdot C_6H_8O_4$, ist ein grobkrystallinischer Niederschlag. 100 Thle. H_2O von 11° lösen 0·0287 Thle., von 100° 0·0125 Thle. Salz.

Bleisalz, $Pb \cdot C_6H_8O_4$, bildet kleine, glänzende Btättchen (aus heissem Wasser); 100 Thle. Wasser von 12·5° lösen 0·0206 Thle., von 16° oder von 100° 0·0217 Thle. Salz.

Mangansalz, $Mn \cdot C_6H_8O_4 + H_2O$, ist ein grobkrystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 12·63 Thle., bei 100° 2·71 Thle. wasserfreies Salz.

Nickelsalz, $Ni \cdot C_6H_8O_4 + 4H_2O$, bildet undeutliche, apfelgrüne Blättchen; 100 Thle. H_2O lösen bei 15° 0·65 Thle., bei 100° 4·07 Thle. wasserfreies Salz.

Cobaltsalz, $Co \cdot C_6H_8O_4 + 4H_2O$, bildet grosse, blassrothe Prismen; 100 Thle. Wasser von 15° lösen 1·56 Thle., von 100° 3·09 Thle. wasserfreies Salz.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_6H_8O_4$, bildet kleine, glänzende Blättchen (aus heissem Wasser). 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0·017 Thle. und bei 100° 0·049 Thle. Salz.

Kupfersalz, $CuC_6H_8O_4$ (charakteristisch!), fällt beim Versetzen einer neutralen Salzlösung mit Kupfersulfat als blaugrüner Niederschlag $+ 1H_2O$ aus, der beim Stehen mit Wasser noch $1H_2O$ aufnimmt und in himmelblaue Krystallkörner übergeht. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0·024 Thle. und bei 100° 0·063 Thle. wasserfreies Salz.

Diäthylester, $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$, siedet unzersetzt bei 245° (313).

Diacetyladipinsäurediäthylester, $C_{14}H_{22}O_6 = (CH_3CO)_2(CH)_2(CH_2)_2(COOC_2H_5)_2$, entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Aethylenbromid auf 2 Mol. Natracetessigester (316). — Er bildet ein dickes, schwach riechendes, farbloses, bei 0° nicht erstarrendes Oel. Seine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine prachtvoll dunkelroth violette Lösung. Bildet eine gelbe, amorphe Dinatriumverbindung, die in trockenem Zustande ziemlich beständig ist. Der Ester geht beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak in Diamidodiäthylidenadipinsäureester, $C_{14}H_{24}N_2O_4$ (Schmp. 177°), mit Phenylhydrazin in Diphenylizindiacetyladipinsäureester, $C_{26}H_{33}N_4O_4$ (Schmp. 145°) und Aethylen-Di-Methyloxychinizin, $C_{22}H_{22}N_4O_2$, die von einander durch Methylalkohol getrennt werden, über.

Behandelt man die Dinatriumverbindung mit Jod, so entsteht die

Diacetyltetramethylendicarbonsäure,

$$C_{10}H_{12}O_6 = \begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CO & & CO \\ | & & | \\ C & \!\!\!<\!\! CH_2 \cdot CH_2 \!\!>\!\!\! & C \\ | & & | \\ COOH & & COOH \end{matrix} + 2H_2O;$$

dieselbe, aus dem Ester durch alkoholisches Kali gewonnen, bildet aus heissem Wasser perlmutterglänzende Schuppen, die bei 210° unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Essigäther und heissem Wasser, sehr wenig in Benzol, Ligroïn, Chloroform und kaltem Wasser.

Wird der Diacetyladipinsäureester bei 225 Millim. Druck destillirt, so spaltet er Wasser ab und bildet Diacetylvaleriansäureester und ein Oel, welches beim Verseifen Methyldehydropentenmethylketon, $C_8H_{12}O$, und Methyldehydropentendicarboxylsäure, $C_8H_{10}O_4$, liefert (316a).

Monobromadipinsäure, $C_6H_9BrO_4$, entsteht als feste, durch Wasser theilweise zersetzbare Masse durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf Adipinsäure bei 160° (317). Geht beim Kochen mit Alkalien in Adipomalsäure, $C_6H_{10}O_5$, über.

α-Dibromadipinsäure, $C_6H_8Br_2O_4$, entsteht aus Adipinsäure und 4 Atomen Brom bei 160° (317); sie stellt eine pulverige, in Wasser leicht, aber unter Zersetzung lösliche Masse dar. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° bildet sich Adipoweinsäure.

β-Dibromadipinsäure, $C_6H_8Br_2O_4$, entsteht neben Bromhydromukonsäure, $C_6H_7BrO_4$, beim Eintragen von Brom in eine heisse, wässrige Lösung

von Hydromukonsäure (318). — Sie bildet zwischen 115 und 122° schmelzende Nadeln, die sich bei anhaltendem Erhitzen auf 100° zersetzen. Geht beim Behandeln mit Silberoxyd oder Baryt in eine syrupöse Dioxyadipinsäure über.

γ-Dibromadipinsäure, $C_6H_8Br_2O_4$ (218), entsteht beim Eintragen von 1 Mol. Brom in eine warme Eisessiglösung von Hydromukonsäure. — Kleine Nadeln, die sich zwischen 175—190° zersetzen. Leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether; Natriumamalgam erzeugt Hydromukonsäure, Silberoxyd, Mukonsäure.

Diäthylester, $C_6H_6Br_2O_4(C_2H_5)_2$, Schmp. 64°, Siedep. 212° (322).

Tribromadipinsäure, $C_6H_7Br_3O_4$, entsteht bei der Einwirknng von überschüssigem Brom auf eine heisse Lösung von Hydromukonsäure. — Sie bildet kleine Nadeln vom Schmp. 177—180°. Wird durch Baryt in Trioxyadipinsäure (s. u.) übergeführt (318).

Tetrabromadipinsäure, $C_6H_6Br_4O_4$, bildet sich beim Erhitzen von Hydromukonsäure mit 3 Mol. Brom und Wasser auf 100° im Rohr (318). — Krystalle. Schmp. 210—211° unter Schwärzung. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

Oxyadipinsäure, $CH_3-\overset{\displaystyle COOH}{\underset{\displaystyle C(OH)-CH(CH_3)\cdot COOH}{|}}$, entsteht beim Kochen des Cyanwasserstoffadditionsproduktes von Methylacetessigester mit Salzsäure. — Geht schon über Schwefelsäure zum Theil in Anhydrid über.

Dioxyadipinsäure, (s. a. β-Dibromadipinsäure), $COOH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot COOH$ (?) (319), wird durch Zerlegen des Nitrils, $C_4H_6(OH)_2(CN)_2$, mit Aetzkali gewonnen. Letzteres stellt man dar durch Einwirkung von wasserfreier Blausäure auf das Anhydrid des Erythrits bei 50—55° oder von alkoholischem Cyankalium auf Erythritdichlorhydrin, $C_4H_6(OH)_2Cl_2$. — Die freie Säure ist krystallinisch, besitzt einen angenehm sauren Geruch, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, dagegen schwer in Aether. Vollständiges Erstarren der Säure konnte auch nach 6monatlichem Stehen über Schwefelsäure nicht erzielt werden. Beim Erwärmen der Säure tritt Zersetzung unter Ausbreitung des Geruches nach verbranntem Zucker ein. Geht beim Erwärmen mit Wasser in eine isomere Säure über.

Salze. Das saure Kaliumsalz, $C_6H_9KO_6$, scheidet sich beim Sättigen der Säure mit Aetzkali oder Kaliumcarbonat als Oel aus, das beim Stehen unter Alkohol in feinen, an der Luft zerfliessenden Nadeln krystallisirt.

Cadmiumsalz, $Cd\cdot C_6H_8O_4+4H_2O$, ist ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver.

Bleisalz, $Pb\cdot C_6H_8O_6+2H_2O$, weiss, amorph. Unlöslich in Wasser.

Baryumsalz, $Ba\cdot C_6H_8O_6+2H_2O$. Leicht löslich in Wasser.

Trioxyadipinsäure, $C_6H_{10}O_7$, entsteht beim Kochen von Tribromadipinsäure mit Barytwasser (318), sowie bei der Oxydation von Metasaccharin mit Salpetersäure (?) (320). — Pulver (318); kleine, monokline Tafeln (aus Wasser) (421). Schmp. 146° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether. Jodwasserstoffsäure und Phosphor reduciren zu Adipinsäure.

Salze. Baryumsalz, $Ba\cdot C_6H_8O_7+\frac{1}{2}H_2O$ (bei 85°); in Wasser leicht lösliches Pulver.

Calciumsalz, $Ca\cdot C_6H_8O_7+4H_2O$, bildet charakteristische, rhombische Krystalle, die in Wasser äusserst schwer löslich sind.

Zinksalz, $Zn\cdot C_6H_8O_7+3\frac{1}{2}H_2O$, ist ein krystallinischer Niederschlag.

Kupfersalz, $Cu\cdot C_6H_8O_7+4H_2O$, bildet hellblaue Kügelchen.

Silbersalz, $Ag_2\cdot C_6H_8O_7$, krystallisirt in schmalen Täfelchen.

Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$ (323).

Normale Pimelinsäure, α-Pimelinsäure, $COOH \cdot CH_2(CH_2)_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$, wurde zuerst von SCHORLEMMER und DALE (324) bei der Oxydation des Suberons mit Salpetersäure, später von BAEYER (325) durch Reduction von Furonsäure, $C_7H_8O_5$, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhalten.

Wahrscheinlich identisch damit ist die durch Reduction von Chelidonsäure und von Hydrochelidonsäure mit Jodwasserstoffsäure (326), sowie die durch Erhitzen von Pentantetracarbonsäure (327) entstehende Dicarbonsäure.

Grosse, rhombische Krystalle (324) (aus Wasser); monokline Tafeln (aus Benzol). Schmp. 100° (324); 102·9—103·9°; unzersetzt sublimirbar. In 24 Thln. Wasser von 20° löslich.

Salze. Silbersalz, $C_7H_{10}O_4Ag_2$, ist ein krystallinischer, lichtbeständiger, in heissem Wasser ziemlich löslicher Niederschlag.

Baryumsalz, $C_7H_{10}O_4Ba + H_2O$, bildet durchsichtige, rhombische Tafeln; leicht löslich in Wasser.

Calciumsalz. $C_7H_{10}O_4Ca$, bildet eine lockere, krystallinische Masse; in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem.

Das Zinksalz bildet in kaltem Wasser leichter als in heissem lösliche rosettenartig gruppirte Nadeln.

Das Kupfersalz stellt kurze Spiesse dar.

β-Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$ (identisch mit der vorigen?), bildet sich bei der Oxydation der ölsäurehaltigen Fette, namentlich des Ricinusöls und des Erdnussöls. Sie findet sich vornehmlich in den nicht mehr krystallisirenden, syrupförmigen Mutterlaugen der Kork- und Azelaïnsäure; sie entsteht ferner bei der Oxydation von Oxyazelaïnsäure mit Permanganat (328, 338).

Sie bildet grosse, flache, büschelförmig vereinigte Tafeln (aus Wasser) vom Schmp. 106°. Die geschmolzene Säure erstarrt zu grossen, strahligen Krystallblättern, die bei der leisesten Berührung in kleine Partikelchen zerfallen. Unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in heissem Wasser.

Salze. Silbersalz, $C_7H_{10}O_4Ag_2$, ist ein weisser, feinpulvriger Niederschlag; 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 0·07 Thle., bei 100° 0·19 Thle. Salz.

Das Baryumsalz, $C_7H_{10}O_4Ba + H_2O$, bildet weisse, undeutliche, blättrige Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 9·31 Thle., bei 10C° 5·69 Thle. wasserfreies Salz.

Calciumsalz, $C_7H_{10}O_4 \cdot Ca$, weisse, lockere Krystallmasse. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 1·70 Thle., bei 100° 1·22 Thle. Salz.

Strontiumsalz, $C_7H_{10}O_4 \cdot Sr + 1\frac{1}{2}H_2O$, 100 Thle. Wasser von 100° lösen 22·4 Thle. wasserfreies Salz; in kaltem Wasser sehr leicht löslich.

Bleisalz, $C_7H_{10}O_4Pb$, weisser, pulvriger Niederschlag; 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 0·015 Thle., bei 100° 0·38 Thle. Salz.

Kupfersalz, $C_7H_{10}O_4 \cdot Cu$, ist ein grüner Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 0·018 Thle., bei 100° 0·022 Thle. Salz.

Nickelsalz, $C_7H_{10}O_4Ni + 4H_2O$; grüne, prismatische Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 2·32 Thle., bei 100° 2·41 Thle. wasserfreies Salz.

Gewöhnliche Pimelinsäure, Isopropylbernsteinsäure,

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad CH_2COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ (CH_3)_2 \cdot CHCH \cdot COOH \end{array},$$

bildet sich beim Schmelzen von Camphersäure mit Kali (329, 330); beim Erhitzen von Terebinsäure mit rauchender Jodwassorstoffsäure auf 170° (?) (331; durch Erhitzen der aus Natriummalonsäureester, Monochloressigester und Isopropyljodür entstehenden Isopropyläthenyltricarbonsäure (332, 333); ferner durch

Verseifen des aus Isopropyljodid und Acetsuccinsäureester dargestellten Acetylisopropylbernsteinsäureesters und schliesslich durch Einwirkung von α-Bromisovaleriansäureester auf Natriummalonsäureester und Erhitzen der nach dem Verseifen entstehenden α-Carbonpimelinsäure (334).

Sie bildet trikline Krystallkrusten; $a:b:c = 1:0{\cdot}64591:0{\cdot}61443$; $\alpha = 73° 22'$. $\beta = 82° 46'$; $\gamma = 98° 5'$; beobachtete Flächen 001, 100, 010, 101, 101, 011. Schmp. 114°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bei 245—250° destillirt das ölige Anhydrid, das mit Wasser wieder die Säure bildet. Brom wirkt substituirend.

Salze. Ammoniumsalz, $C_7H_{10}O_4\cdot(NH_4)_2$. Blätter.

Baryumsalz, $C_7H_{10}O_4Ba$; leicht löslich.

Calciumsalz, $C_7H_{10}O_4Ca$; krystallinisches Pulver, das beim Reiben elektrisch wird; in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem.

Kupfersalz, $C_7H_{10}O_4Cu$; grüner Niederschlag.

Magnesiumsalz, $C_7H_{10}O_4Mg$. Syrup. Kalium- und Natriumsalz sind hygroskopische Krystalle.

Aethylester, $C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$, ist ein schweres, obstartig riechendes Oel. Siedep. 236—240°.

Das Chlorid, $C_7H_{10}O_2Cl_2$, aus der Säure und Phosphorpentachlorid destillirt unter theilweiser Zersetzung gegen 210°.

Das Imid, $C_7H_{10}O_2NH$, durch Destillation des Ammonsalzes im Ammoniakstrome gewonnen, bildet Nadeln (aus Aether-Petroläther); grosse Tafeln (aus Wasser). Schmp. 60°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther.

Isopimelinsäure, Trimethylbernsteinsäure, $\begin{matrix}(CH_3)_2C-COOH\\ |\\ (CH_3)CH-COOH\end{matrix}$, entsteht beim Kochen von Amylenbromid mit Cyankalium, Aetzkali und Alkohol (335, 336, 338).

Sie bildet helle, glänzende, prismatische Krystalle des rhombischen Systems; $a:b = 0{\cdot}5384:1$; beobachtete Flächen $\infty\breve{P}\infty$, $0P$, ∞P. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser; weniger leicht in hochsiedendem Petroläther. Schmp. 104°; beginnt bei 135° Wasser abzuspalten und ist bei 170° völlig in Anhydrid übergegangen; verflüchtigt sich stark beim Erhitzen im offenen Gefäss. Oxydation mit Permanganat erzeugt Aldehyd und Essigsäure.

Salze. Saures Ammoniumsalz, $C_7H_{11}O_4\cdot NH_4$, bildet sich beim Eindampfen der mit Ammoniak übersättigten Pimelinsäurelösung in zu Krusten vereinigten Nädelchen.

Silbersalz, $C_7H_{10}O_4Ag_2$, ist ein weisser, pulvriger Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 0·073 Thle., von 100° 0·172 Thle. Salz.

Baryumsalz, $C_7H_{10}O_4\cdot Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, ist eine kompakte, glänzende Krystallmasse. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 12·07 Thle., von 100° 4·28 Thle. Salz.

Calciumsalz, $C_7H_{10}O_4\cdot Ca + 2H_2O$, ist ein weisses, feinkörniges Krystallpulver oder eine leichte, lockere Krystallmasse. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 0·191 Thle., von 100° 0·135 Thle. Salz.

Strontiumsalz, $C_7H_{10}O_4Sr + 4H_2O$; feine, zu kugligen Aggregaten vereinigte Nadeln. 100 Thle. Wasser von 24° lösen 2·676 Thle., von 100° 1·73 Thle. Salz.

Zinksalz, $C_7H_{10}O_4\cdot Zn$; weisse, krystallinische Fällung. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 0·66 Thle., von 100° 0·242 Thle. Salz.

Cadmiumsalz, $C_7H_{10}O_4\cdot Cd + 2H_2O$; weisser, grobkörniger Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 0·118 Thle., von 100° 0·129 Thle. Salz.

Kupfersalz, $C_7H_{10}O_4\cdot Cu + H_2O$, bildet blaugrüne, glänzende Blättchen, die beim

Trocknen das Krystallwasser abgeben und hellgrün werden; das getrocknete Salz nimmt an der Luft wieder Wasser auf unter Herstellung der ursprünglichen, blaugrünen Farbe.

Mangansalz, $C_7H_{10}O_4Mn + 2H_2O$, ist ein röthlicher, krystallinischer Niederschlag 100 Thle. Wasser von 20° lösen 10·25 Thle. Salz.

Nickelsalz, $C_7H_{10}O_4 \cdot Ni + H_2O$, (nach dem Trocknen über Schwefelsäure) ist ein grüngelbes, in siedendem Wasser schwerer als in kaltem lösliches Pulver, das bei 130° sein Krystallwasser verliert und gelb wird. Unter Regenerirung der ursprünglichen Farbe nimmt das getrocknete Salz über Wasser 2½ Mol. H_2O auf. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0·211 Thle., von 100° 0·180 Thle. Salz.

Anhydrid, $O_7H_{10}O_3$, ist ein dünnflüssiges, gelbes Oel, das oberhalb 200° siedet. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem unter Rückbildung des Hyrats.

Monobromisopimelinsäure, $C_7H_{11}BrO_4$, bildet sich bei mehrtägigem Erhitzen der Säure mit Brom als zähe Masse, welche nach längerem Stehen über Kalk in feinen Nadeln zu krystallisiren beginnt und durch Kochen mit Natronlauge in Trimethyläpfelsäure, $C_7H_{11}(OH)O_4$, übergeht.

Eine Pimelinsäure von unbekannter Constitution bildet sich (337) bei der Oxydation des Menthols; dieselbe bildet feine Nadeln vom Schmp. 86—87·5°.

Normale Pentoxypimelinsäure, $C_7H_{12}O_9 = COOH \cdot (CHOH)_5 \cdot COOH$, entsteht als Lacton, $C_7H_{10}O_8$, durch Digestion von Dextrosecarbonsäure (n-Hexaoxyheptylsäure), $CH_2OH \cdot (CHOH)_5 \cdot COOH$, mit der gleichen Gewichtsmenge Salpetersäure vom spec. Gew. 1·2 im Wasserbade bei 40°.

Das Lacton bildet aus feinen, farblosen, kurzen Nadeln zusammengesetzte Warzen (aus Alkohol), lange, strahlenförmig gruppirte Prismen (aus Wasser). Schmp. 143°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, nicht in Aether (340).

Salze. Das Ammoniumsalz wird durch Lösen des Lactons in überschüssigem Ammoniak und Verdunstenlassen der Lösung über Schwefelsäure gewonnen. Farbloser Syrup.

Das saure Kaliumsalz krystallisirt in weissen Wärzchen.

Baryumsalz, $C_7H_{10}O_9Ba + 3H_2O$.

Calciumsalz, $C_7H_{10}O_9Ca + 4H_2O$.

Korksäure, $C_8H_{14}O_4$, entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kork, Oelsäure (341), Stearinsäure (342), Leinöl (343), Ricinusöl (344), Cocosfett (345), Mandelöl, Wallrath (346), Palmitolsäure (348), Paraffin (348).

Sie bildet zolllange Nadeln (aus Wasser) oder unregelmässige Tafeln. Schmp. 140°. Sublimirt bei 150—160° unter theilweiser Zersetzung. Destillirt unzersetzt und ohne Anhydridbildung gegen 300° (349); unter 10 Millim. Druck bei 219·5°; 15 Millim. Druck bei 230°; 50 Millim. Druck bei 258·5°; 100 Millim. Druck bei 279° (350). Verbrennungswärme für 1 Grm. = 5562 Cal. (351). 100 Thle. Wasser lösen bei 15·5° 0·142 Thle. Säure; 100 Thle. Aether nehmen bei 15° 0·809 derselben auf (352); fast unlöslich in Chloroform. Zerfällt beim Glühen mit Baryt in Kohlendioxyd und Hexan und mit Kalk in Kohlendioxyd, Wasser und Suberon, $C_7H_{12}O$.

Salze. Ammoniumsalz, $C_8H_{12}O_4(NH_4)_2$, bildet quadratische Tafeln. Verliert beim Erhitzen Ammoniak und schmilzt dann bei 120°. Giebt bei längerem Erhitzen auf 110° alles Ammoniak ab. Bei höherer Temperatur entsteht Suberaminsäure. 37·83 Thle. Salz werden von 100 Thln. Wasser von 25° aufgenommen.

Natriumsalz, $C_8H_{12}O_4Na_2 + \frac{1}{2}H_2O$; 100 Thle. Wasser von 14° lösen 49·91 Thle. wasserfreies Salz.

Saures Natriumsalz, $C_8H_{13}O_4Na$.

Kaliumsalz, $C_8H_{12}O_4K_2$, bildet Blättchen; 100 Thle. Wasser von 14° lösen 84·66 Thle. Salz.

Baryumsalz, $C_8H_{12}O_4Ba$, ist ein Krystallpulver oder bildet Krusten. 100 Thle. Wasser lösen bei 7·5° 2·19 Thle., bei 100° 1·8 Thle. des Salzes.

Strontiumsalz, $C_8H_{12}O_4Sr$. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 2·9 Thle., bei 100° 1·9 Thle. Salz.

Calciumsalz, $C_8H_{12}O_4Ca + H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0·62 Thle., bei 100° 0·423 Thle. wasserfreies Salz.

Magnesiumsalz, $C_8H_{12}O_4Mg + 3H_2O$; 100 Thle. Wasser von 20° lösen 13·54 Thle. wasserfreies Salz.

Aluminiumsalz, $Al_2(C_8H_{12}O_4)_2O$. 100 Thle. Wasser von 6·5° lösen 0·0094 Thle. Salz

Zinksalz, $C_8H_{12}O_4Zn$, ist ein hrystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 14° lösen 0·041 Thle. Salz.

Cadmiumsalz, $C_8H_{12}O_4 \cdot Cd + H_2O$; 100 Thle. Wasser von 17° lösen 0·080 Thle. wasserfreies Salz.

Nickelsalz, $C_8H_{12}O_4Ni + 4H_2O$, bildet apfelgrüne Krusten. 100 Thle. Wasser von 7·5° lösen 0·791 Thle., von 18° 1·26 Thle. wasserfreies Salz.

Kobaltsalz, $C_8H_{12}O_4 \cdot Co + 4H_2O$, bildet blassrothe Blättchen. Beim Fällen in gelinder Wärme erhält man ein purpurrothes Salz mit $2H_2O$ und bei Siedehitze das wasserfreie Salz als blauvioletten Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 1·16 Thle., bei 18° 1·98 Thle., bei 100° 0·85 Thle. wasserfreies Salz.

Eisensalz, $Fe_4(C_8H_{12}O_4)_5O$, ist ein hellrothbrauner Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 9° lösen 0·0015 Thle. Salz.

Mangansalz, $C_8H_{12}O_4Mn + 3H_2O$, bildet Blättchen; 100 Thle. Wasser von 13° lösen 1·08 Thle. wasserfreies Salz.

Kupfersalz, $C_8H_{12}O_4Cu + H_2O$, ist blaugrün; $+ 2H_2O$ bildet tief ultramarinblaue Körner; 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0·024 Thle. wasserfreies Salz.

Bleisalz, $C_8H_{12}O_4Pb$, ist ein pulvriger Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 0·008 Thle. Salz.

$Pb \cdot C_8H_{12}O_4 \cdot 2PbO$.

Quecksilbersalz, $C_8H_{12}O_4 \cdot Hg$, ist ein grob krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 7·5° lösen 0·012 Thle. Salz.

Silbersalz, $C_8H_{12}O_4Ag_2$, ist ein pulvriger Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 8° lösen 0·0075 Thle. Salz.

Korksäuredimethylester, $C_8H_{12}O_4(CH_3)_2$, ist flüssig. Spec. Gew. 1·014 bei 18°.

Diäthylester, $C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$, durch Digestion von 3 Thln. Korksäure mit 5 Thln. Alkohol und 5 Thln. Schwefelsäure zu erhalten, ist eine Flüssigkeit vom Siedep. 280—282° und dem spec. Gew. 1·003 bei 15° (34); 282—286° resp. unter 320 Millim. Druck 251—253°; spec. Gew. = 0·98516 bei 15°; 0·97826 bei 25° (353).

Chlorkorksäure, $C_8H_{13}ClO_4$, entsteht beim Einleiten von Chlor in geschmolzene Korksäure (354). — Syrup, leicht löslich in Wasser und Aether.

Monobromkorksäure, $C_8H_{13}BrO_4$, entsteht neben Dibromkorksäure beim Erhitzen von Korksäure mit Brom und rothem Phosphor. — Krystallkrusten (aus Aether). Schmp. 100—101°. Wenig löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in Wasser von 60—70°, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn. Silberoxyd entzieht das Brom. Alkoholisches Kali erzeugt Oxykorksäure und deren Aethylestersäure. Cyankalium bildet ein Nitril, das beim Verseifen Korksäure liefert (355, 356).

Dibromkorksäure, $C_8H_{12}Br_2O_4$, bildet flache, stark glänzende Prismen (aus Wasser) vom Schmp. 173°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr

schwer in Chloroform, Benzol, Ligroïn und kaltem Wasser. Giebt mit Silberoxyd eine schwer krystallisirbare Säure. Alkoholisches Kali erzeugt Dioxykorkdiäthyläthersäure und Suberkolsäure (s. u.).

Oxykorksäure (Suberomalsäure), $C_8H_{14}O_5 = COOH \cdot C_5H_{10}(CHOH)COOH$(?), entsteht beim Verseifen von Bromkorksäure mit Natronlauge. — Krystallwarzen (aus Aether). Schmp. 110—112°; bei längerem Erhitzen auf Schmelztemperatur entsteht das Anhydrid $C_8H_{12}O_3$. Zerfällt bei 190—200° vollständig; Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure und Adipinsäure (355, 356).

Salze. Silbersalz, $C_8H_{12}O_5Ag_2$, ist ein krystallinischer Niederschlag.

Kupfersalz, $C_8H_{12}O_5Cu$, bildet feine, dunkelgrüne Blättchen.

Zinksalz, $C_8H_{12}O_5Zn + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist ein krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Magnesiumsalz, $C_8H_{12}O_5Mg + H_2O$ ist ein Krystallpulver.

Aethyläthersäure, $C_{10}H_{18}O_5 = C_2H_5O \cdot C_6H_{11}(COOH)_2$, entsteht neben der vorigen beim Verseifen von Bromkorksäure mit alkoholischem Kali. — Syrup; leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser; zersetzt sich gegen 130° unter Abgabe von Wasser und Kohlendioxyd. — Die Salze krystallisiren schwer oder gar nicht.

Dioxykorksäure (Suberoweinsäure), $C_8H_{14}O_6$, aus Dibromkorksäure durch Verseifen mit alkoholischem Kali zu erhalten, ist amorph.

Diäthyläthersäure, $(C_2H_5O)_2 \cdot C_6H_{10}(COOH)_2$, entsteht neben der vorigen und Suberkolsäure, $C_8H_{10}O_4$, und bildet einen in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Salzlösungen nicht löslichen Syrup.

Dialdansäure, $C_8H_{14}O_4$, bildet sich durch Oxydation von Dialdan mit Permanganat (357). — Monokline Krystalle, die bei 80° schmelzen und unter 20 Millim. Druck bei 198° destilliren. Leicht löslich in Alkohol und Wasser; löslich auch in Aether.

Salze. Natriumsalz, $C_8H_{13}O_4Na$, bildet Tafeln.

Kaliumsalz, $C_8H_{13}O_4K$, zerfliessliche Krystalle.

Baryumsalz, $(C_8H_{13}O_4)_2Ba$, ist ein Glas.

Calciumsalz, $(C_8H_{13}O_4)_2Ca$.

Silbersalz, $C_8H_{13}O_4Ag$, ist ein in siedendem Wasser löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Normalazelaïnsäure, $C_9H_{16}O_4 = COOH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$, entsteht beim Erhitzen von Butyrofuronsäure, $C_9H_{12}O_5$, mit 57proc. Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 195—200° (358). — Sie bildet feine Nadeln (aus Chloroform) vom Schmp. 117—118°.

Azelaïnsäure, Lepargylsäure, $C_9H_{16}O_4$, entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf chinesisches Wachs (359), Cocosöl (360), Ricinusöl (361), Undecolsäure (362, 363, 352); durch Oxydation von Hanfölsäure, $C_{16}H_{28}O_2$, mit Permanganat, Braunstein und Schwefelsäure oder Wasserstoffsuperoxyd (352a).

Sie bildet grosse Blätter und lange, abgeplattete Nadeln; Schmp. 106°; destillirt oberhalb 360° ohne wesentliche Zersetzung und ohne Anhydridbildung. Siedepunkt unter 100 Millim. Druck 225·5°; unter 15 Millim. Druck 237°; unter 50 Millim. Druck 265°; unter 100 Millim. Druck 286·5° (363). Kochende, concentrirte Salpetersäure oxydirt langsam. Löslich in jedem Verhältniss in siedendem Wasser; in 700 Thln. Wasser von 15°, in 389 Thln. Wasser von 10° (364); 100 Thle. Wasser von 12° lösen 0·108 Thle. (365); 100 Thle. Aether von 11° nehmen 1·88 Thle., von 15° 2·68 Thle. Säure auf (365). Alkohol löst leicht. Beim Glühen mit Baryt entsteht Normalheptan, C_7H_{16} (366).

Salze. Saures Ammoniumsalz, $C_9H_{15}O_4(NH_4)$, bildet Blättchen.

Neutrales Ammoniumsalz, $C_9H_{14}O_4(NH_4)_2$, bildet Blättchen, die über Schwefelsäure unter Verlust von Ammoniak in das saure Salz übergehen.

Natriumsalz, $C_9H_{14}O_4Na_2 + H_2O$, Blättchen.

Natriumsalz, $C_9H_{14}O_4Na_2 + C_9H_{15}O_4Na$, bildet Krystallkörner.

Kaliumsalz, $C_9H_{15}O_4K + C_9H_{16}O_4$, stellt schwer lösliche, kuglige Aggregate dar.

Saures Kaliumsalz, $C_9H_{15}O_4K$.

Neutrales Kaliumsalz, $C_9H_{14}O_4K_2$, bildet Blättchen; $+ 2H_2O$, feine, scheibenförmig gruppirte Nadeln.

Baryumsalze. $(C_9H_{15}O_4)_2Ba$ fällt als Pulver; $C_9H_{14}O_4Ba + H_2O$ bildet undeutliche Krusten, von denen 100 Thle. Wasser von 26·5° 0·650 Thle., von 100° 0·628 Thle. aufnehmen; $(BaC_9H_{14}O_4)_2 + Ba(C_9H_{15}O_4)_2$ ist ein körniger Niederschlag.

Strontiumsalz, $C_9H_{14}O_4Sr + H_2O$, bildet undeutliche Krystalle; $+ 2H_2O$ dünne Krusten, die sich beim Eindampfen der wässrigen Lösung abscheiden. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0·930 Thle., bei 100° 1·853 Thle. wasserfreies Salz.

Calciumsalz, $C_9H_{14}O_4Ca$, (charakteristisch) wird aus einer ammoniakalischen Lösung der Säure durch Chlorcalcium beim Kochen als körnig-krystallinischer Niederschlag gefällt. 100 Thle. Wasser lösen bei 17·5° 0·186 Thle., bei 100° 0·193 Thle. Salz.

Magnesiumsalz, $C_9H_{14}O_4Mg + 3H_2O$, bildet fettglänzende Blättchen. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 3·63 Thle., von 100° 4·74 Thle. wasserfreies Salz.

Zinksalz, $C_9H_{14}O_4Zn$, ist ein krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 12° lösen 0·026 Thle. des Salzes.

Cadmiumsalz, $C_9H_{14}O_4Cd$, bildet feine Nädelchen; 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0·064 Thle. Salz.

Bleisalz, $C_9H_{14}O_4Pb$, ist ein pulvriger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 0·006 Thle. Salz.

Mangansalz, $C_9H_{14}O_4Mn + 3H_2O$, bildet hellrothe Blättchen. 100 Thle. Wasser von 14° lösen 0·206 Thle., von 100° 0·108 Thle. wasserfreies Salz.

Eisensalz, $Fe(OH)(C_9H_{14}O_4) + 2H_2O$, ist ein ziegelrother, pulvriger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 14·5° 0·0018 Thle. Salz.

Kobaltsalz, $C_9H_{14}O_4Co + 6H_2O$, bildet hellrothe, lange, sechsseitige Tafeln. 100 Thle. Wasser von 13° lösen 0·693 Thle., von 100° 0·225 Thle. wasserfreies Salz

Nickelsalz, $C_9H_{14}O_4Ni + 6H_2O$, bildet apfelgrüne Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0·683 Thle., bei 100° 0·563 Thle. wasserfreies Salz.

Kupfersalz, $C_9H_{14}O_4Cu$, ist ein blaugrüner Niederschlag; 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 0·010 Thle. Salz.

Silbersalz, $C_9H_{14}O_4Ag_2$, ist ein pulvriger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0·0015 Thle. Salz.

Diäthylester, $C_9H_{14}O_4(C_2H_5)_2$, siedet unter Zersetzung bei 260°.

Monobromazelaïnsäure, $C_9H_{15}BrO_4$, entsteht neben Dibromazelaïnsäure, $C_9H_{14}Br_2O_4$, beim Erhitzen von Azelaïnsäure mit Brom und wenig Phosphor im Rohr auf 100°. Das Gemisch beider Säuren krystallisirt schwer zu körnigen, durchsichtigen Krystallen. Eine Trennung beider Säuren von einander ist nicht gelungen (367).

Oxyazelaïnsäure, Azelomalsäure, $C_7H_{13}OH(COOH)_2$, entsteht beim Kochen von Bromazelaïnsäure mit überschüssiger Natronlauge. Sie bildet aus Wasser und Aether weisse, kuglige oder warzige Krystallaggregate von stark saurem und adstringirendem Geschmack. Schmp. 91°. Ueber 100° erhitzt, geht sie in ein Esteranhydrid, einen zähen, gummiartigen Körper, über. Sie ist in kaltem Wasser leicht, in heissem und in Alkohol in jedem Verhältniss löslich. Schwieriger löst sie sich in Aether und lässt sich namentlich schwer der wässrigen Lösung durch Aether entziehen (367). Concentrirte Schwefelsäure entzieht 2 Mol.

Säure 1 Mol. Wasser unter Bildung eines gelblichweissen, zähen, amorphen Anhydrids, $C_{18}H_{30}O_9$, das durch Kochen mit viel Wasser in die Säure zurückverwandelt wird.

Salze. Baryumsalz. $C_9H_{14}O_5Ba + \frac{1}{2}H_2O$, ist ein weisses, körniges Pulver. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 6·499 Thle. Salz.

Calciumsalz. $C_9H_{14}O_5Ca + H_2O$; blättrige Krystallkrusten. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 2·56 Thle. Salz.

Strontiumsalz, $C_9H_{14}O_5Sr + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet glänzend weisse Krystalle. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 4·66 Thle. Salz.

Magnesiumsalz, $C_9H_{14}O_5Mg + 2H_2O$; undeutliche Krystallaggregate. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 4·014 Thle. Salz.

Zinksalz, $C_9H_{14}O_5Zn + 2H_2O$ (charakteristisch), wird beim Vermischen heisser Lösungen von oxyazelaïnsaurem Ammonium und Zinksulfat als weisser, krystallinischer Niederschlag gewonnen. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0·623 Thle. Salz.

Cadmiumsalz, $C_9H_{14}O_5Cd + 2H_2O$, ist ein in Wasser schwer lösliches, krystallinisches Pulver.

Kupfersalz, $C_9H_{14}O_5Cu + 1\frac{1}{2}H_2O$, ist blaugrün. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0·651 Thle. Salz.

Bleisalz, $C_9H_{14}O_5Pb + \frac{1}{2}H_2O$, ist ein weisses, schweres, in Wasser nicht lösliches Pulver.

Silbersalz, $C_9H_{14}O_5Ag_2$, ist ein weisses, an der Luft leicht zersetzliches Pulver. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0·360 Thle. Salz.

Sebacinsäure, Fettsäure, Ipomsäure, $C_{10}H_{18}O_4$, entsteht bei der trocknen Destillation von Oelsäure und Oelsäure enthaltenden Fetten (368); bei der Destillation von Ricinusöl mit Kali (369); beim Kochen von Wallrath, Stearinsäure (370), Convolvulinsäure, Jalapin, Jalapinsäure (371), Undecylensäure (372) mit Salpetersäure.

Darstellung. Man lässt Ricinusöl mit stärkster, überschüssiger Natronlauge einige Stunden bei 40°, zerschlägt den festen Kuchen, trocknet rasch und erhitzt ihn in einem eisernen Gefässe, so lange das Gemisch nach Oktylalkohol riecht. Dann schüttet man die Masse in kaltes Wasser und fällt die Lösung mit Salzsäure (373).

Die Säure bildet federartige Krystalle oder dünne Blattchen. Schmp. 127°. Siedepunkt unter 10 Millim. Druck bei 232°, unter 15 Millim. Druck bei 243·5°; unter 50 Millim. Druck bei 273°; unter 100 Millim. Druck bei 294·5° (363). Löst sich bei 100° in 50 Thln. Wasser, bei 85° in 100 Thln., bei 51° in 240 Thln., bei 23° in 700 Thln., bei 17° in 1000 Thln.; wird von Alkohol und Aether leicht aufgenommen. Verbrennungswärme pro Molekül 1295·7 Cal. (274). Zerfällt beim Glühen mit Baryt in Kohlendioxyd und Oktan; beim Glühen mit Kalk entsteht Sebacin, $C_{10}H_{18}$, Valeraldehyd und Oenanthol (375, 376, cf. 366), Salpetersäure oxydirt zu Adipinsäure und Bernsteinsäure.

Salze (377). Saures Natriumsalz, $C_{10}H_{17}O_4Na$.

Neutrales Natriumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Na_2$.

Saures Kaliumsalz, $C_{10}H_{17}O_4K$.

Neutrales Kaliumsalz, $C_{10}H_{16}O_4K_2$.

Magnesiumsalze, $Mg(C_{10}H_{17}O_4)_2$ und $MgC_{10}H_{16}O_4$.

Calciumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Ca$, ist ein Niederschlag.

Strontiumsalz, $(C_{10}H_{17}O_4)_2Sr$.

Baryumsalz, $(C_{10}H_{17}O_4)_2Ba$, bildet Nadeln.

Baryumsalz, $C_{10}H_{16}O_4Ba$, stellt Krystallkrusten dar.

Zinksalz, $C_{10}H_{16}O_4Zn$.

Aluminiumsalz, $(C_{10}H_{17}O_4)_3Al$.

Quecksilbersalze, $C_{10}H_{16}O_4Hg$ und $C_{10}H_{16}O_4Hg_2$.

Bleisalz, $C_{10}H_{16}O_4Pb$; amorph.
Kobaltsalz, $C_{10}H_{16}O_4 \cdot Co(+ 2H_2O?)$.
Kupfersalz, $C_{10}H_{10}O_4Cu$.
Silbersalz, $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$.

Sebacinsaures Anilin, $C_{10}H_{18}O_4(NH_2C_6H_5)_2$, scheidet sich beim Einengen der alkoholischen Lösungen der Componenten aus; bildet rhombische Blättchen vom Schmp. 134°. Wenig löslich in kaltem Wasser (378).

Sebacindianilid, $C_{10}H_{16}O_2(NHC_6H_5)_2$, entsteht bei 16 stündigem Erhitzen gleicher Gewichtstheile Anilin und Sebacinsäure auf 215°; es bildet perlmutterglänzende Schuppen, die bei 198° schmelzen und oberhalb 360° unzersetzt destilliren. Löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, sehr wenig in Aether, nicht in Wasser und Ligroïn (378). Verreibt man 2 Grm. desselben mit 20 Cbcm. Salpetersäure (spec. Gew. 1·32), fügt 50 Cbcm. rauchende Salzsäure (spec. Gew. 1·52) hinzu und erhitzt 6 Stunden auf 165°, so erhält man

Sebacindinitranilid, $C_{10}H_{16}O_2(NHC_6H_4NO_2)_2$, Nadeln (aus Wasser und Aether) vom Schmp. 116°; schmeckt sehr süss.

Dimethylester, $C_{10}H_{16}O_4(CH_3)_2$, bildet Nadeln oder Tafeln (aus Aether) vom Schmp. 38°; siedet nicht unzersetzt bei 288°.

Monoäthylester, Aethylsebacinsäure, $C_{10}H_{17}O_4(C_2H_5)$, entsteht neben Diäthylester in kleiner Menge beim Behandeln von Sebacinsäure in Alkohol mit Schwefelsäure.

Diäthylester, $C_{10}H_{16}O_4(C_2H_5)_2$, ist flüssig. Siedep. 307—308°; erstarrt bei 4—5°; spec. Gew. 0·9650 bei 16°; 0·96824 bei 15°; 0·96049 bei 25° (353).

Butylester, $C_{10}H_{16}O_4(C_4H_9)_2$, entsteht, wenn man Sebacinsäure mit einem geringen Ueberschuss von n-Butylalkohol ca. 14 Stunden auf 150° unter Einleiten von Chlorwasserstoff erhitzt (379). — Flüssig. Siedep. 344—345°; riecht angenehm aromatisch, schmeckt brennend, ist mit Alkohol, weniger gut mit Aether mischbar. Spec. Gew. = 0·9417 bei 0°; = 0·9329 bei 15°. Leitet man trocknes Chlor im Sonnenlichte unter gleichzeitiger Erhitzung bis auf 230° in den Ester, so erhält man

Perchlorbutylsebacinsäureester, $C_{10}Cl_{16}O_4(C_4Cl_9)_2$, in hexagonalen, bei 172° schmelzenden Prismen (380).

Isoamylester, $C_{10}H_{16}O_4(C_5H_{11})_2$; flüssig; Siedepunkt über 360; spec. Gew. = 0·9510 bei 18°. Behandelt man den Ester wie oben mit Chlor, so erhält man

Perchlorisoamylsebacinsäureester, $C_{10}Cl_{16}O_4(C_5H_{11})_2$, in rhombischen, bei 179° schmelzenden Prismen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur und besonders oberhalb 90° sich verflüchtigen, nach Münze riechen, nicht von Wasser, wenig von Alkohol und sehr leicht von Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn und Terpentinöl gelöst werden.

Monoisoamylester, $C_{10}H_{17}O_4(C_5H_{11})$, wird als Natriumverbindung, $(C_5H_{11})NaC_{10}H_{16}O_4$, beim Behandeln des Diisoamylesters mit verdünnter, alkoholischer Natronlauge gewonnen. Essigsäure fällt daraus den freien Ester als bei —10° erstarrendes Oel, das bei 325° in Sebacinsäure und Sebacinsäurediisoamylester zerfällt. Leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Wasser.

Sebacin (s. o.), $C_{16}H_{30}O_8(?) = (C_3H_5)_2(OH)_4(C_{10}H_{16}O_4)$, entsteht aus Sebacinsäure und Glycerin bei 200°; sowie durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von Sebacinsäure und Glycerin bei 100°. Es stellt eine krystallinische Masse dar (381).

Bibromsebacinsäure, $C_{10}H_{16}Br_2O_4$, erhält man bei 3stündigem Erhitzen von 1 Mol. Sebacinsäure mit 2½ Mol. Brom im Rohr auf 160—170°. — Glänzende,

lange Nadeln (aus Wasser); leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig. Die Säure schmilzt bei 115° und erstarrt wieder bei 95°. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser erleidet die Säure sowohl wie ihre Salze Zersetzung unter Abspaltung von Bromwasserstoff; im Einschmelzrohr tritt diese Zersetzung erst bei ca. 200° ein. Ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure löslich.

Salze. Natriumsalz, $Na_2 \cdot C_{10}H_{14}Br_2O_4$, ist ein sandig krystallinischer, schwerer, weisser, hygroskopischer Niederschlag (aus Alkohol); krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der wässrigen Lösung mit $3\frac{1}{2}H_2O$. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung wird alles Brom als Bromwasserstoff abgespalten.

Saures Kaliumsalz, $KH \cdot C_{10}H_{14}Br_2O_4$, entsteht, wenn man 1 Mol. Kaliumcarbonat und 2 Mol. Säure in 50 proc. Alkohol löst und die Lösung im Exsiccator verdunsten lässt. Undeutlich krystallinische Masse; kaum löslich in kaltem Wasser.

Baryumalz, $Ba \cdot C_{10}H_{14}Br_2O_4 + 2H_2O$, bildet kuglige Krystallwarzen, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind; das Krystallwasser entweicht vollständig erst bei 160°.

Calciumsalz, $Ca \cdot C_{10}H_{14}Br_2O_4 + 2H_2O$, bildet harte, glänzende Krystallkörner, die sich in kaltem Wasser langsam lösen. Giebt das Krystallwasser schon bei 100° ab.

Bleisalz, $PbC_{10}H_{14}Br_2O_4$; weisser, voluminöser Niederschlag; unlöslich in Wasser.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{10}H_{14}O_4Br_2$, ist ein schwachgelber Niederschlag, unlöslich in Wasser, löslich in Ammoniak; zersetzt sich am Lichte und in der Wärme; zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Bromsilber und Bildung von Dioxysebacinsäure.

Das Ammonsalz erhält man in weissen, kugligen Warzen, wenn man eine Lösung der Säure in überschüssigem, alkoholischem Ammoniak einige Zeit in einem verschlossenen Gefässe stehen lässt.

Das Kupfersalz bildet einen hell blaugrünen Niederschlag; mit Eisenchlorid geben die neutralen Salzlösungen eine fleischfarbige Fällung.

Die Bibromsebacinsäure bildet mit den Alkoholen bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff leicht Ester, so dass man, wenn die viel Bromwasserstoff enthaltende rohe Säure, wie sie bei der Darstellung erhalten wird, mit Alkohol aufgenommen wird, einen guten Theil derselben verestert erhält.

Der Methylester krystallisirt in kleinen, glänzenden, farblosen, rhombischen Täfelchen, die bei 50° C. (uncorr.) schmelzen.

Der Aethylester ist ein dünnflüssiges, nicht krystallisirendes Oel, das nicht unzersetzt destillirbar zu sein scheint.

Beim Kochen der bibromsebacinsauren Salze mit alkoholischen und erdalkalischen Basen mit Wasser tritt, wie schon erwähnt, alles Brom aus. Eine Bromoxysebacinsäure, analog der Bildung von Bromäpfelsäure aus der Bibrombernsteinsäure bei der gleichen Reaction entsteht nicht.

Oxysebaceïnsäure, $C_{10}H_{15}(OH)O_4$, entsteht beim Kochen von bibromsebacinsaurem Natron mit Wasser. Sie bildet kleine Krystallkörner, die zuweilen zu Aggregaten kleiner Krystallwärzchen zusammengelagert sind; leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser; von Aether wird die Säure nur bei anhaltendem Kochen in geringer Menge aufgenommen, scheidet sich aber aus dieser Lösung erst bei völligem Verdunsten des Aethers als strahlig krystallinische Masse wieder aus. Schmp. 143°. Die Säure ist optisch inaktiv.

Natriumsalz, $Na_2C_{10}H_{14}O_5$, scheidet sich als farbloser Niederschlag beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Säure und Natron aus. Sehr leicht löslich in Wasser.

Dioxysebacinsäure, $C_{10}H_{16}(OH)_2O_4$, entsteht beim Kochen von bibromsebacinsaurem Silber oder besser, wenn man die wässrige Lösung der Säure mit frisch gefälltem Silberoxyd zum lebhaften Sieden erhitzt. — Krystalle; sehr leicht

löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig; wenig löslich in Aether, unlöslich in Benzol und Chloroform. Schmp. 130°. Bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt Anhydridbildung ein. Die Säure ist optisch inactiv (382).

Natriumsalz, $Na_2C_{10}H_{16}O_6$; undeutlich krystallinisch; sehr leicht löslich in Wasser.

Brassylsäure, $C_{11}H_{20}O_4$, entsteht, neben Dioxybehenolsäure und Brassylsäurealdehyd, bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Behenolsäure, $C_{22}H_{40}O_2$ (383). — Schuppen vom Schmp. 108·5°; kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in siedendem, leicht in Alkohol und Aether.

Salze. Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{11}H_{18}O_4$.

Kalksalz, $Ca \cdot C_{11}H_{18}O_4 + 3H_2O$, ist unlöslich in Wasser und Alkohol.

Georetinsäure, $C_{12}H_{22}O_4$(?), findet sich in der erdigen Braunkohle von Gerstewitz bei Weissenfels (384). Sie bildet kleine Nadeln (aus Alkohol).

Thapsiasäure, $C_{16}H_{30}O_4$, findet sich in der Wurzel von *Thapsia garganica*. Sie bildet glänzende Schüppchen (aus Alkohol) vom Schmp. 123—124° (385), ist fast unlöslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Benzol, löslich in Alkohol, auch, doch schwerer, in Aether. Ist unzersetzt flüchtig. Essigsäureanhydrid erzeugt das Anhydrid, $C_{16}H_{28}O_2$, vom Schmp. 71°.

Salze. Kaliumsalz, $K_2 \cdot C_{16}H_{28}O_4 + H_2O$, bildet glänzende Prismen.

Silbersalz, $Ag_2C_{16}H_{28}O_4$; unlöslicher Niederschlag.

Baryumsalz, $Ba \cdot C_{16}H_{28}O_4$, ist amorph.

Roccellsäure, $C_{17}H_{32}O_4$, findet sich in der Flechte *Roccella fuciformis* (386) und wird daraus durch Extraction mit verdünntem Ammoniak, Fällen mit Chlorcalcium und Zerlegen des Kalksalzes mit Salzsäure gewonnen. — Sie bildet Prismen vom Schmp. 132°; ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und wird von Borax- und Sodalösung aufgenommen.

Salze. Das Kaliumsalz bildet fettglänzende Krystalllamellen.

Das Calciumsalz, $CaC_{17}H_{30}O_4 + H_2O$, ist ein amorpher Niederschlag.

Baryumsalz, $BaC_{17}H_{30}O_4$ (bei 100°).

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{17}H_{30}O_4$.

Bleisalz, $2Pb \cdot C_{17}H_{30}O_4 + Pb(OH)_2 + 2H_2O$.

Diäthylester, $C_{17}H_{30}O_4(C_2H_5)_2$, ist ein Oel.

Anhydrid entsteht beim Erhitzen der Säure auf 220—280°; es bildet ein Oel, das leicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol löslich ist und von warmem Ammoniak unter theilweiser Ueberführung in Roccellaminsäure, $C_{17}H_{33}NO_3$, aufgenommen wird.

2. Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_4$.*)

Säuren dieser Reihe entstehen 1. aus den zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ auf mannigfache Weise: Die Monohalogensubstitutionsprodukte derselben gehen

*) 1) CONRAD u. GUTHZEIT, Ann. Chem. 222, pag. 253. 2) H. RUPE, Ann. Chem. 256, pag. 1. 3) RUHEMANN u. BLACKMAN, Chem. Soc. 1890, pag. 370. 4) BODE, Ann. Chem. 132, pag. 98. 5) BAEYER, Ber. 18, pag. 680. 6) LIMPRICHT, Ann. Chem. 165, pag. 263. 7) PERKIN jun., Ber. 19, pag. 1049. 8) W. PERKIN, Ber. 17. pag. 53. 9) FITTIG u. RÖDER, Ann. Chem. 227, pag. 13. 10) CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 17, pag. 1187. 11) PERKIN jun., Ber. 19, pag. 2042. 12) PERKIN jun., Ber. 16, pag. 1793. 13) GEISLER, Ann. Chem. 208, pag. 50. 14) ROSER, Ann. Chem. 208, pag. 53. 15) ROSER, Ann. Chem. 220, pag. 255. 16) cf. CLÈVE, Bull. soc. chim. 38, pag. 133. 17) THEYER u. SCHLOSSER, Ann. Chem. 50, pag. 243. 18) REDTENBACHER, Ann. Chem. 57, pag. 145. 19) TAPPEINER, Ann. Chem. 194, pag. 239. 20) LATSCHINOW, Ber. 12, pag. 1518. 21) LATSCHINOW, Ber 13, pag. 1052. 22) LIÈS, Ann. Chem. 100, pag. 325. 23) BODE, Ann. Chem. 132, pag. 95. 24) BELL, Ber. 12, pag. 1272. 25) DE LA MOTTE, Ber. 12, pag. 1571. 26) LIMPRICHT, Ann. Chem. 165, pag. 260. 27) WICHELHAUS, Ann. Chem. 135, pag. 251. 28) BRUNNER u. CHUARD, Ber. 19, pag. 595. 29) HILGER u. GROSS,

unter Abgabe von Halogenwasserstoff in Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ über; so liefert z. B. Monobrombernsteinsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Fumarsäure, $C_4H_5BrO_4 = HBr + C_4H_4O_4$; ähnlich verhalten sich manche Dihalogensäuren beim Erhitzen mit Kupfer und Kaliumjodid, z. B. Dibrombernsteinsäure, $C_4H_4Br_2O_4 + 2KJ = C_4H_4O_4 + 2KBr + J_2$.

2. Entstehen die Säuren dieser Reihe durch Einführung von Kohlendioxyd in die ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$, z. B. bildet sich durch Behandeln von Bromakrylsäure mit Cyankalium das Cyanid und daraus durch Verseifen die Maleïnsäure: 1. $C_3H_3BrO_2 + KCN = C_3H_3(CN)O_2 + KBr$; 2. $C_3H_3(CN)O_2 + 2H_2O = C_3H_3(COOH)O_2 + NH_3$.

3. Zerfallen die zweibasischen Hydroxylsäuren $C_nH_{2n-2}O_5$ beim Erhitzen in Wasser und Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_4$.

Die Säuren dieser Reihe sind krystallinisch und meist in Wasser löslich; sie verbinden sich mit Halogenen, Halogenwasserstoff und unterchloriger Säure, nehmen aber die Elemente des Wassers nur ausnahmsweise (Fumarsäure) direkt auf; beim Erhitzen gehen die meisten in Anhydrid über; diejenigen, welche beide Carboxylgruppen an einem Kohlenstoffatome haben, zerfallen in Kohlendioxyd und Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$, z. B. geht Allylmalonsäure in Allylessigsäure über: $C_3H_5 \cdot CH(COOH)_2 = CO_2 + C_3H_5CH_2COOH$.

Ausgezeichnet sind viele Glieder dieser Reihe durch die leichte Umlagerung in isomere Säuren.

Fumarsäure und Maleïnsäure s. unten bei Aepfelsäure.

Itakon-Citracon-Mesaconsäure s. unten bei Citronensäure.

Glutakonsäure, $C_5H_6O_4 = COOH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot COOH$, entsteht beim Kochen von Dicarboxyglutakonsäureester mit Natronlauge oder mit alkoholischer Salzsäure (1). — Prismatische Krystalle vom Schmp. 132°, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Natriumamalgam reducirt zu Glutarsäure.

Salze. Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_5H_4O_4$, ist ein krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Zinksalz, $Zn \cdot C_5H_4O_4$, bildet Krystalle, die in heissem Wasser schwerer löslich sind als in kaltem.

Methylglutakonsäure, $C_6H_8O_4 = CH_3 \cdot CH \cdot (COOH)CH:CH \cdot COOH$

Landw. Vers. 33, pag. 170. 30) HENKE, Arch. Pharm. (3) 24, pag. 729. 31) SCHMIEDER, Arch. Pharm. (3) 24, pag. 641. 32) A. u. P. BUISINE, Compt. rend. 106, pag. 1426. 33) JOHANSON Russ. Ztg. d. Pharm. 21, pag. 7; Jahresber. 1882, pag. 1166. 34) THOMSEN, Ber. 15, pag. 441. 35) GERNER, Compt. rend. 109, pag. 151 u. 112, pag. 226. 36) P. DEGENER, DINGL. pol. Journ. 257, pag. 372 u. 420. 37) G. J. W. BREMER, Rec. trav. chim. Pays-Bas 3, pag. 162 (Ausz.), 336. 38) BELL, Ann. chem. Journ. 7, pag. 120; Chem. News 53, pag. 294 u. 304; Monit. scientif. (3) 16, pag. 1148; Jahresber. 1886, pag. 312. 39) OSTWALD, Journ. pr. Chem. (2) 30, pag. 93 u. 225. 40) v. PECHMANN, Ber. 17, pag. 929. 41) v. PECHMANN, Ber. 17, pag. 936 u. 18, pag. 317. 42) BÜLOW, Ann. Chem. 236, pag. 194. 43) SCHIFF, Gazz. chim. ital. 16, pag. 28; Ann. Chem. 232, pag. 156. 44) SCHMITT u. HIEPE, Ztg. anal. Chem. 1882, pag. 534. 45) FR. MUSSET, Ztg. anal. Chem. 1885, pag. 279. 46) IWIG u. HECHT, Ann. Chem. 233, pag. 166, s. a. E. SCHMIDT, Arch. Pharm. (3) 24, pag. 535. 47) ANSCHÜTZ, Ber. 18, pag. 1949. 48) WISLICENUS, Ann. Chem. 129, pag. 181. 49) MICHAEL u. TISSOT, Ber. 24, pag. 2544. 50) H. ALEXANDER, Ann. Chem. 258, pag. 67. 51) BISCHOFF u. NASTVOGEL, Ber. 23, pag. 2040 52) H. J. VAN'T HOFF jun., Ber. 18, pag. 2170 u. 2713; Rec. trav. chim. Pays-Bas. 4, pag. 130 u. 418; Ann. Phys. Beibl. 9, pag. 430; G. J. W. BREMER, Rec. trav. chim. Pays-Bas. 4, pag. 180. 53) BISCHOFF, Ber. 24, pag. 2002. 54) R. ANSCHÜTZ, Ber. 20, pag. 1388 u. Ann. Chem. 239, pag. 161. 55) ANSCHÜTZ, Ann. Chem. 254, pag. 168. 56) AN-

entsteht beim Kochen von Methyldicarboxyglutakonsäuretetraäthylester mit alkoholischem Kali. — Warzen (aus Wasser) vom Schmp. 137° (1).

Muconsäure (2), Isomuconsäure (3), $C_6H_6O_4 = COOH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot COOH$, entsteht beim Behandeln des Bromadditionsproduktes der α Hydromuconsäure (2) mit alkoholischem Kali. — Weisse, moosartig verzweigte Nadeln, die sich gegen 250° bräunen und in 5000 Thln. kalten Wassers lösen. Verbindet sich mit Brom zu Tetrabromadipinsäure, $COOH \cdot (CHBr)_4 \cdot COOH$; geht durch Reduction mit Natriumamalgam in

α-Hydromuconsäure, $C_6H_8O_4 = COOH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ über; dieselbe entsteht auch beim Behandeln von Dichlormuconsäure mit Natriumamalgam (4) bei niederer oder mit Zinkstaub und Eisessig bei höherer Temperatur (2); endlich auch durch Reduction von Diacetylendicarbonsäure mit Natriumamalgam (5).

Sie bildet lange Säulen vom Schmp. 195°; löst sich in 110 Thln. Wasser von 16°, in 170 Thln. von 15° (2); wird von heissem Wasser und von Alkohol leicht, von Aether schwerer aufgenommen. Wird durch Kochen mit Natronlauge in die isomere β-Säure (s. u.) umgelagert; Natriumamalgam ist in der Kälte ohne Einwirkung; in der Wärme entsteht zuerst die β-Säure, dann Adipinsäure (6, 2); Permanganat oxydirt zu Malonsäure; elektrisches Leitungsvermögen $K = 0{\cdot}0100$; aus Brom und heisser, wässriger Säurelösung entsteht Bromhydromuconsäure, $COOH \cdot CH_2 \cdot CH:CBr \cdot CH_2 \cdot COOH$, vom Schmp. 183°, deren in Nadeln krystallisirender Methylester bei 80° schmilzt. Bei der Einwirkung von überschüssigem Brom entstehen Bromadipinsäuren.

Die Salze sind amorph oder undeutlich krystallinisch; meist in Wasser löslich.

Dichlormuconsäure, $C_6H_4Cl_2O_4 + 2H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schleimsäure und Zerlegen des Dichlormuconräurechlorids mit Wasser (22, 23); ebenso aus zuckersaurem Kalium und Phosphorpentachlorid (24, 25).

Darstellung. Man mischt innig 1 Mol. Schleimsäure mit 6 Mol. Phosphorpentachlorid und erwärmt; ist alles Phosphoroxychlorid übergegangen, so wird die Destillation unterbrochen und der Rückstand in Wasser gegossen, wobei die meiste Dichlormuconsäure ausfällt. Das Filtrat

schütz u. Bennert, Ann. Chem. 254, pag. 155. 57) Nencki u. Sieber, Journ. pr. Chem. (2) 25, pag. 72. 58) A. Klinkhardt, Journ. pr. Chem. (2) 25, pag. 4. 59) Hill u. Hartshorn, Ber. 18, pag. 448. 60) Hill u. Palmer, Ber. 18, pag. 2095. 61) Hill, Ber. 16, pag. 1130, 62) Komnenos, Ann. Chem. 218, pag. 145. 63) Conrad u. Guthzeit, Ber. 16, pag. 2631. 64) Claus u. Wagner, Ber. 15, pag. 1844. 65) Michael u. Wing, Am. Chem. Journ. 6, pag. 419. 66) Semenoff, Bull. soc. chim. (2) 46, pag. 816. 67) Sabanejeff, Ann. Chem. 178, pag. 118. 68) Keiser, Amer. chem. Journ. 12, pag. 99; Ber. 23, pag. 346 Ref. 69) Ossipoff, Compt. rend. 110, pag. 586. 70) Gal u. Werner, Compt. rend. 163, pag. 1019. 71) Ann. Chem. 248, pag. 175. 72) Tanatar u. Tschelebijew, Ber. d. russ. phys.-chem. Ges. 1890 (1), pag. 548; Ber. 24, pag. 271. 73) Longuinine, Compt. rend. 106, pag. 1289. 74) Anschütz u. Bennert, Ber. 15, pag. 640. 75) W. H. Perkin, Ber. 15, pag. 1072; Chem. Soc. J. 41, pag. 268. 76) Anschütz u. Bennert, Ber. 15, pag. 640. 77) Lunge u. Burkhardt, Ber. 17, pag. 1598. 78) Hjelt, Ber. 17, pag. 1280. 79) M. Petrieff, Bull. soc. chim. (2) 41, pag. 309; Jahresber. 1884, pag. 1127. 80) Körner u. Menozzi, Gazz. chim. ital. 17, pag. 226; Ber. 21, pag. 86 Ref. 81) Körner u. Menozzi, Gazz. chim. ital. 19, pag. 422; Ber. 22, pag. 735 Ref. 82) Engel, Compt. rend. 104, pag. 1805. 83) Kauder, Journ. pr. Chem. (2) 31, pag. 1. 84) Ossipoff, Compt. rend. 109, pag. 311. 85) Purdie, Chem. News 52, pag. 169; Chem. Soc. Journ. 47, pag. 855. 86) Just, Ber. 18, pag. 2636. 87) Anschütz u. Wirtz, Ber. 18,

wird in Kalksalz verwandelt, die Lösung concentrirt und durch Zerlegen mit Salzsäure der Rest der Säure gewonnen. Ausbeute 25§ (2).

Sie bildet lange, weisse Nadeln, die bei 100° das Krystallwasser abgeben, in kaltem Wasser sehr wenig, in 19 Thln. kochendem Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether löslich sind. Sublimirt zum geringen Theil bei 260° ohne zu schmelzen, während die Hauptmenge sich zersetzt. Brom wirkt erst bei 100 bis 140° ein und bewirkt dann völlige Zersetzung. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170—200° wird alles Chlor als Chlorkalium abgeschieden und gleichzeitig Oxal- und Essigsäure gebildet.

Salze. Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_6H_2Cl_2O_4$, ist ein unlöslicher Niederschlag.

Das Calcium- und Baryumsalz sind ziemlich leicht löslich; ersteres krystallisirt meist in Warzen, letzteres in geraden, rektangulären Tafeln.

Das Zinksalz ist ein mikrokrystallinischer Niederschlag, der in 270 Thln. kalten Wassers löslich ist.

Methylester (2) bildet Blättchen (aus Alkohol) vom Schmp. 156°.

Aethylester, $C_6H_2Cl_2O_4(C_2H_5)_2$, aus dem Chlorid und Alkohol (27), bildet Säulen vom Schmp. 95—96°.

Dichlormuconsäurechlorid, $C_6H_2Cl_2O_2Cl_2$, wird gewonnen, indem man nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids den Rückstand der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schleimsäure (s. o.) abkühlt und die abgeschiedenen Krystalle aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. — Es bildet grosse Krystalle, die sich in feuchter Luft zersetzen.

β-Hydromuconsäure, $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot COOH$, entsteht beim Kochen der α-Säure mit Natronlauge; sie bildet warzige Aggregate vom Schmelzpunkt 168—169°, die sich in 111 Thln. kalten Wassers lösen. Wird durch Permanganat zu Bernsteinsäure oxydirt, liefert mit Brom $C_6H_7BrO_4$, Nadeln vom Schmp. 158—160°. Elektrolytisches Leitungsvermögen $K = 0{\cdot}0288$ bis $0{\cdot}0119$; die starke Abnahme der Constante lässt auf ein Gemenge schliessen (Ostwald).

Terakonsäure, $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)_2C:C(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht in kleiner Menge bei der trocknen Destillation der isomeren Terebinsäure (13): ferner beim Auflösen von Natrium in Terebinsäureester (14), sowie beim Behandeln desselben mit Natriumäthylat (15).

---

pag. 1945; Chem. Soc. Journ. 47, pag. 898. 88) Buchner, Ber. 21, pag. 2639. 89) Perkin u. Duppa, Ann. Chem. 112, pag. 26. 90) Kekulé, Ann. Chem. Spl. 2, pag. 86. 91) Perkin, Ber. 14, pag. 2548. 92) Michael u. Wing, Am. Chem. Journ. 6, pag. 419. 93) Curtius u. Koch, Ber. 19, pag. 2460. 94) Curtius u. Koch, Ber. 18, pag. 1293. 95) Zanna, Ann. chim. farm. (4) 3, pag. 84; Jahresber. 1886, pag. 1345; Dessaignes, Compt. rend. 30, pag. 324. 96) Piutti, Gazz. chim. ital. 18, pag. 483; Ber. 22, pag. 244 Ref. 97) Anschütz, Ann. Chem. 259, pag. 141. 98) Bischoff, Ber. 24, pag. 2003. 99) Michael u. Wing, Amer. chem. Journ. 7, pag. 278. 100) Piutti, Gazz. chim. ital. 16, pag. 153. 101) Piutti, Gazz. chim. ital. 16, pag. 1; Jahresber. 1886, pag. 1346 u. 1521. 102) Kauder, Journ. pr. Chem. (2) 31, pag. 1. 103) Michael, Ber. 19, pag. 1372 u. 1377. 104) Ciamician u. Silber, Ber. 17, pag. 553 u. 577. 105) Löscher u. Kusserow, Ber. 21, pag. 2718. 106) Perkin, Chem. Soc. 1888, Bd. I, pag. 695. 107) Ossipoff, Bull. soc. chim. 50, pag. 137. 108) Paternò u. Nasini, Ber. 21, pag. 2156. 109) Ann. Chem. 248, pag. 175. 110) Lossen, Ber. 20, pag. 3310. 111) Anschütz, Ann. Chem. 239, pag. 169; Ber. 21, pag. 518; Roser, Ann. Chem. 240, pag. 133. 112) Kekulé u. Strecker, Ann. Chem. 223, pag. 170. 113) Gal u. Werner, Compt. rend. 103, pag. 806, 871 u. 1019; Bull. soc. chim. (2) 46, pag. 801. 114) Th. Reicher rec. trav. chim. 2, pag. 308. 115) Stohmann, Kleber u. Langbein, Journ. pr. Chem. N. F. 40,, Rpga28. 116) Tanatar, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1890, pag. 310; Ber. 23, pag. 433.

Die Säure bildet grosse, trikline Krystalle (aus Aether); glänzende Prismen (aus Wasser), die unter Zersetzung bei 161—163° schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Concentrirte Bromwasserstoffsäure sowie Schwefelsäure regeneriren Terebinsäure; Bromwasser erzeugt Bromterebinsäure; Chlorwasser Chlorterebinsäure.

Salze. Calciumsalz, $Ca \cdot C_7H_8O_4$, aus dem Ammoniumsalz und Chlorcalciium als pulvriger Niederschlag namentlich beim Erwärmen schnell ausfallend, ist in Wasser wenig löslich.

Baryumsalz, $BaC_7H_8O_4$, scheidet sich erst beim Erwärmen der gemischten Lösungen von terakonsaurem Ammonium und Chlorbaryum in glänzenden, wenig löslichen Krystallen ab.

Das Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_7H_8O_4$, bildet ziemlich leicht lösliche Nadeln oder Krusten.

Monoäthylester, $C_9H_{14}O_4 = C_7H_9O_4 \cdot C_2H_5$, ist eine in Wasser etwas lösliche, nicht destillirbare Flüssigkeit.

Salze. Natriumsalz, $Na \cdot C_9H_{13}O_4$, aus 1 At. Natrium und 1 Mol. Terebinsäureester, bildet kleine Nadeln (aus wasserfreiem Aether).

Das Silbersalz, $Ag \cdot C_9H_{13}O_4$, bildet in Wasser schwer lösliche, sehr unbeständige Nadeln.

Diäthylester, $C_{11}H_{18}O_4 = C_7H_8O_4(C_2H_5)_2$, aus der absolut alkoholischen Säurelösung und Chlorwasserstoff dargestellt, ist eine bei 254—255° siedende Flüssigkeit, die bei —20° nicht fest wird.

Anhydrid entsteht bei der Destillation der Säure als Oel, das unter geringer Zersetzung zwischen 270—280° siedet.

Choloïdansäure, Cholekamphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$ (16), bildet sich bei der Oxydation von Galle (17), Choloïdinsäure (18), Cholansäure (19) und Cholsäure (20) mittelst Salpetersäure.

Sie bildet Krystalle (aus sehr verdünntem Alkohol), die bei 270°, ohne zu schmelzen, braun werden. 1 Thl. Säure löst sich bei 18° in 6797 Thln. Wasser, in 2771 Thln. absolutem Aether, in 301 Thln. Alkohol von 28%, in 39·4 Thln. Alkohol von 44%, in 13·2 Thln. Alkohol von 61%, in 8·4 Thln. Alkohol von 78%, in 10·5 Thln. Alkohol von 99%. Bei Siedehitze löst sich 1 Thl. Säure in 554 Thln. Wasser und in 33 Thln. Alkohol von 28%. Für die Lösung in absolutem Alkohol ist bei 18° $[\alpha]_D = +56° 10'$; für die Lösung in Eisessig bei 18° $[\alpha]_D = +57° 50'$

Ref. 117) Fittig u. Pagenstecher, Ann. Chem. 195, pag. 108. 118) Wislicenus u. Pückert, Ann. Chem. 250, pag. 224. 119) J. Wislicenus, Ann. Chem. 246, pag. 53. 120) Fittig, Ann. Chem. 259, pag. 1. 121) Mulder u. Welleman, Rec. trav. chim. 7, pag. 334. 122) Hintze, Ztg. Kryst. 9, pag. 536. 123) Anschütz, Ann. Chem. 226, pag. 1. 123a) Bischoff, Ber. 23, pag. 3414. 124) Pechmann, Ber. 15, pag. 881; Monit. scient. (3) 12, pag. 644. 125) Lunge u. Burckhardt, Ber. 17, pag. 1598. 126) Burckhardt, Ber. 18, pag. 2864. 127) Anschütz u. Wirtz, Ber. 18, pag. 1947; Chem. Soc. Journ. 47, pag. 899. 128) Anschütz, Ber. 21, pag. 88. 129) Ciamician u. Silber, Ber. 16, pag. 2395. 130) Ciamician u. Silber, Ber. 17, pag. 1744. 131) Ciamician u. Silber, Ber. 22, pag. 33. 132) Ciamician u. Silber, Ber. 22, pag. 2491. 133) Anschütz u. Beavis, Ann. Chem. 263, pag. 156. 134) Hill u. Langer, Ber. 17, pag. 1759. 135) Ciamician u. Silber, Ber. 20, pag. 2599. 136) Angeli u. Ciamician, Ber. 24, pag. 75. 137) Pum, Monatsh. 9, pag. 446. 137a) Otto u. Rössing, Ber. 20, pag. 2736. 138) Varda, Ber. 21, pag. 2871. 139) Zanetti, Ber. 22, pag. 2516. 140) Michael, Ber. 19, pag. 1372 u. 1377. 141) Reissert, Ber. 19, pag. 626, 1644; 20, pag. 3106. 142) Wislicenus u. Spiro, Ber. 22, pag. 3348. 143) Wislicenus u. Sattler, Ber. 24, pag. 1252. 144) Wislicenus, Ann. Chem. 174, pag. 285. 145) Mielck, Ann. Chem. 180, pag. 69. 146) Bromeis, Ann. Chem. 37, pag. 297. 147) Rabourdin, Ann. Chem. 52, pag. 391. 148) Caillot, Ann. chim. phys. (3) 21, pag. 27. 149) Mielck, Ann. Chem. 180, pag. 47. 150) Geisler, Ann. Chem. 208, pag. 54. 151) Frost,

(21). Unzersetzt löslich in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure; beim Erhitzen mit Vitriolöl oder mit Salzsäure auf 160° entsteht Cholansäure, $C_{20}H_{28}O_6$; Ester dieser Säure entstehen beim Erhitzen von Choloïdansäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff, sowie von choloïdansaurem Blei mit Jodäthyl.

Salze. Saures Kaliumsalz, $K \cdot C_{10}H_{15}O_4 + 2H_2O$(?), ist krystallinisch.

Neutrales Kaliumsalz, $K_2 \cdot C_{10}H_{14}O_4$, ist amorph.

Kalksalz, $CaC_{10}H_{14}O_4 + 2H_2O$, ist amorph.

Baryumsalz, $Ba \cdot C_{10}H_{14}O_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$, wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt.

Bleisalz, $Pb \cdot C_{10}H_{14}O_4 + 3H_2O$, ist amorph

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{10}H_{14}O_4$.

Pseudocholoïdansäure, $C_{16}H_{24}O_7$, entsteht bei längerem Kochen von Cholansäure mit Salpetersäure (16). Sie bildet Nadeln (aus Eisessig), die in kochendem Wasser sehr wenig löslich sind.

Salze. Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{16}H_{22}O_7$, bildet mikroskopische Nadeln.

Bleisalz, $Pb_3 \cdot (C_{16}H_{21}O_7)_2$ (bei 100°), ist ein amorpher Niederschlag.

Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_5$.

Die zweibasisch-dreiatomigen Glieder dieser Reihe (bei denen das fünfte nicht in einer Carboxylgruppe stehende O-Atom als Hydroxyl vorhanden ist) entstehen durch Ersatz von Halogen oder NH_2 in geeigneten Säuren durch Hydroxyl nach den gewöhnlichen Methoden, z. B.

$$CHBr(COOH)_2 + KOH = CHOH(COOH)_2 + KBr,$$
$$NH_2 \cdot CH \cdot (COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH + HNO_2$$
$$= OHCH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH + N_2 + H_2O.$$

Die Nitrile dieser Säuren entstehen durch Addition von Blausäure an die einbasischen Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

Ferner entstehen Säuren dieser Reihe durch Oxydation von Alkoholen, $C_nH_{2n-2}O$, mit zwei ungesättigten Alkylen mittelst Permanganat z. B.

$$(CH_2:CH \cdot CH_2)_2 \cdot CHOH + O_8 = (COOH \cdot CH_2)_2CHOH + 2CH_2O_2.$$

Ann. Chem. 226, pag. 370. 152) ERDMANN, Ann. Chem. 228, pag. 179. 153) BREDT, Ann. Chem. 208, pag. 37. 154) FITTIG u. KRAFFT, Ann. Chem. 208, pag. 77. 155) WILLIAMS, Ber. 6, pag. 1097. 156) ROSER, Ann. Chem. 220, pag. 255. 157) BALBIANO, Jahresber. 1878, pag. 704; 1880, pag. 789. 158) HEMPEL, Ann. Chem. 180, pag. 77. 159) SAUER u. GRÜNLING, Ann. Chem. 208, pag. 74. 160) AMTHOR, Jahresber. 1881, pag. 760. 161) HEMPEL, Ann. Chem. 189, pag. 83. 162) FOCK, Jahresber. 1883, pag. 111. 163) SCHNEEGANS, Ann. Chem. 227, pag. 85. 165) CAILLOT, Ann. Chem. 64, pag. 376. 165) BAEYER, Ber. 10, pag. 697 u. 1359. 166) WEPPEN, Ann. Chem. 41, pag. 294. 167) TÖNNIES, Ber. 12, pag. 200 u. 1201. 168) PINNER, Ber. 14, pag. 1077 u. 15, pag. 585. 169) KAWALIER, Jahresber. 1853, pag. 570. 170) TAPPEINER, Ann. Chem. 194, pag. 221 u. Ber. 12, pag. 1629. 171) L. KNORR, Ber. 22, pag. 146. 172) L. KNORR u. CAWALLO, Ber. 22, pag. 153. 173) KNORR, Ber. 17, pag. 2864. 174) HARROW, Ann. Chem. 201, pag. 152. 175) KNORR, Ber. 17, pag. 2885. 176) KNORR, Ber. 22, pag. 158. 177) ROCHLEDER, Ann. Chem. 63, pag. 202. 178) DRAGENDORFF u. MASING, Ztg. f. Chem. 1867, pag. 464 u. 1868, pag. 308. 179) FITTIG u. v. EYNERN, Ber. 18, pag. 3410. 180) KNORR, Ber. 22, pag. 148. 181) POLONOWSKY, Ann. Chem. 246, pag. 1. 182) HANTZSCH, Ber. 21, pag. 3189. 183) FITTIG, Ber. 18, pag. 2526. 184) MARCKWALD, Ber. 20, pag. 2811; 21, pag. 1398. 185) HAZURA, Monatsh. f. Chem. 7, pag. 216. 186) W. WISLICENUS, Ber. 24, pag. 3416. 187) W. WISLICENUS, Ber. 25, pag. 196.

Die Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$ sind fest, in Wasser und Alkohol löslich, nicht flüchtig. Diejenigen, welche beide Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatome haben, gehen beim Erhitzen unter Kohlendioxydabspaltung in Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$, über.

Befindet sich das Hydroxyl zu einer Carboxylgruppe in α- oder β-Stellung, so findet beim Erhitzen Abspaltnng von Wasser und Bildung einer zweibasischen Säure, $C_nH_{2n-4}O_4$, statt. Bei γ-Stellung des Hydroxyls tritt leicht Laktonbildung ein.

Aepfelsäure, $C_4H_6O_5 = COOH{\cdot}CH_2{\cdot}CHOH{\cdot}COOH$ (cf. d. Handwb. I, pag. 31), ist neuerdings isolirt worden aus dem Rhabarber (28), aus den Ranken des Weinstocks (29), dem Milchsaft von Euphorbiaceen (30), aus *Poliporus officinalis* (31), aus Wollwaschwässern (32); in den Vogelbeeren ist der Gehalt an Aepfelsäure in den verschiedenen Reifestadien verschieden (33); im Juli, wo die Beeren grüngelb, wachsgelb, einzelne röthlichgelb sind, enthielten dieselben 6·5 % Säure; Anfang August war der Gehalt auf 8·2 % gestiegen, um dann abzunehmen; die vollkommen reifen Früchte enthielten 6·2 % Aepfelsäure (33).

Die Aepfelsäure ist optisch aktiv, doch ist die Richtung der Ablenkung der Polarisationsebene variabel mit der Temperatur, der Concentration und der Anwesenheit anderer Körper: Mit steigender Temperatur nimmt die Linksdrehung zu resp. die Rechtsdrehung ab; Aepfelsäurelösungen von 28—40 % sind bei 10° rechtsdrehend, bei 30° linksdrehend (34); in concentrirter Lösung dreht die Aepfelsäure die Polarisationsebene des Lichts nach rechts, in verdünnter nach links; in derselben Weise bewirken Säuren, Essigsäure und namentlich Schwefelsäure Umdrehung der Rotationsrichtung; Ammoniummolybdat bewirkt zunächst eine Verstärkung der Linksdrehung, bei weiterem Zusatz des Salzes Umkehrung der Drehungsrichtung, um das 364fache des Anfangswerthes als Maximum zu erreichen, wenn 1 Aeq. Säure auf 1 Aeq. Salz vorhanden ist.

Durch Bleiessig wird die Linksdrehung der Aepfelsäure um 0·2° erhöht und der grösste Theil des Bleimalates fällt aus, um sich in einem grossen Ueberschusse von Bleiessig wieder zu lösen zu einer Flüssigkeit von sehr starker Linksdrehung (36).

Ueber die Ursachen der Umkehrung der Rotationsrichtung ist das letzte Wort wohl noch nicht gesprochen. Bremer glaubt dieselben in den Lösungsmitteln suchen zu sollen; er erklärt die Erscheinung, dass die Aepfelsäure in concentrirter Lösung rechtsdrehend wird, durch die Bildung von Hydraten, die in verdünnter Lösung nicht bestehen können (37).

Bell (38) dagegen sucht sie in der Bildung polymerer Moleküle, deren Drehungsrichtung derjenigen der freien Moleküle entgegengesetzt ist. Dem zu Folge werden sich in einer Lösung von linksdrehender Aepfelsäure mit abnehmender Temperatur eine wachsende Menge eines complicirten, rechtsdrehenden Polymers bilden, wodurch die Drehung erst vermindert und dann umgekehrt wird. Aus der Erscheinung, dass die Aenderung der Rotation mit der Temperatur langsamer in verdünnten als in concentrirten Lösungen vor sich geht, sei zu schliessen, dass in verdünnten Lösungen die Polymeren leichter zerfallen.

Das elektrische Leitungsvermögen fand Ostwald (39) = 1·34 (HCl = 100).

Durch Condensation von Aepfelsäure und Phenolen mittelst Schwefelsäure oder Chlorzink entstehen Cumarine (40); der Mechanismus der Reaction ist der,

dass die Aepfelsäure zunächst in Ameisensäure (an deren Stelle Kohlenoxyd auftritt), und das Halbaldehyd der Malonsäure zerfällt, welch letzterer sich dann mit dem Phenol unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser zum Cumarin condensirt, z. B.

$$\text{I. } CH(OH)COOH \cdot CH_2 \cdot COOH = HCOOH + CHO \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

$$\text{II. } C_6H_5OH + CHO \cdot CH_2 \cdot COH = C_6H_4(OH) \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH$$

$$= C_6H_4(O) - CH:CH \cdot CO + 2H_2O.$$

Die Reaction gelingt nicht gleich gut bei allen Phenolen: Resorcin, Orcin, Pyrogallol geben reichliche Mengen Cumarine; Phenol, Kresol, Thymol, Hydrochinon und Naphtol nur wenig, Phloroglucin endlich gar kein Cumarin.

Erhitzt man Aepfelsäure mit concentrirter Schwefelsäure oder Chlorzink bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung und versetzt nach dem Erkalten mit nicht zu viel Wasser, so scheidet sich

Cumalinsäure, $C_6H_4O_4$, in kleinen, farblosen Prismen, die theilweise unzersetzt sublimiren und bei 205—207° unter Zersetzung schmelzen, aus. Die Säure geht unter dem Einfluss von Ammoniak in Pyridinabkömmlinge über (41).

Mit Phenylhydrazin verbindet sich die Aepfelsäure zum

Hydrazid, $(C_6H_5N_2H_2CO)_2C_2H_3OH$, silberglänzenden, bei 213° schmelzenden Blättchen (aus verdünntem Alkohol), die in Wasser und Aether schwer, in Alkohol und Eisessig leicht löslich sind (42).

Erhitzt man Aepfelsäure längere Zeit mit Amidobenzoësäure auf 140—150°, so entsteht

Malyldibenzamsäure, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, ein weisses, in heissem Wasser und Alkohol fast unlösliches Pulver (43).

Kupfersalz, $(C_{18}H_{13}N_2O_7)_2Cu_3$, ist hellblau.

Bestimmung der Aepfelsäure im Wein (44, 45).

Kalksalze (46). Saures Salz, $(C_4H_5O_5)_2Ca + 6H_2O$; die Löslichkeit ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht gross, wächst rasch bis zu 60° und nimmt dann eben so schnell wieder ab.

Neutrales Salz, $C_4H_4O_5Ca$, krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit $3H_2O$, scheidet sich aber aus warmer Lösung mit 1—2 Mol. H_2O aus. Die Löslichkeit ist bei gewöhnlicher Temperatur am grössten, nimmt bei wachsender Temperatur bis 60° ab und steigt dann wieder an.

Basisches Salz, $C_4H_4O_5Ca_2(OH)_2 + 9H_2O$(?), ist eine kleisterartige Masse.

Ester. Die Ester der Aepfelsäure entstehen beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die stark gekühlten (sonst entstehen in grösserer Menge Fumarsäureester) alkoholischen Lösungen der Aepfelsäure (47).

Sie bilden Acetylderivate, die bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Essigsäure abspalten.

Dimethylester, $C_4H_4O_5(CH_3)_2$, siedet unter 10—12 Millim. Druck bei 122°. Giebt mit Acetylchlorid den

Essigsauren Dimethylester, $C_2H_3O_2 \cdot C_2H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$; Siedep. unter 10—12 Millim. Druck 129°.

Diäthylester, $C_4H_4O_5(C_2H_5)_2$, siedet unter 10—12 Millim. Druck bei 128°.

Acetylderivat, $C_2H_3O_2 \cdot C_2H_3(CO_2C_2H_5)_2$, siedet unter 10—12 Millim. Druck bei 137°; unter 729 Millim. Druck bei 265·7° (48).

Dipropylester, $C_4H_4O_5(C_3H_7)_2$, siedet unter 10—12 Millim. Druck bei 151° (41).

Acetylderivat, $C_2H_3O_2 \cdot C_2H_3(CO_2 \cdot C_3H_7)_2$, siedet bei 157° unter 10 bis 12 Millim. Druck.

α-Methyläpfelsäure, Methyloxybernsteinsäure, β-Hydroxybrenzweinsäure, $CH_3 \cdot COH(COOH) \cdot CH_2COOH$ (49), entsteht beim Behandeln von Acetessigester mit nascirender Blausäure. — Schmp. 119°.

β-Methyläpfelsäure, β-Methyloxybernsteinsäure, α-Hydroxybrenzweinsäure (187), $COOH \cdot CHCH_3 \cdot CHOH \cdot COOH$, entsteht durch Reduction von Methyloxalessigester mit Natriumamalgam und stellt einen dicken Syrup dar, der in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist. Ihre Salze sind amorph. Giebt mit Phenylhydrazin ein Dihydrazid (Schmp. 231—232°).

Bleisalz, $C_5H_6O_5Pb + H_2O$,

Silbersalz, $C_5H_6O_5Ag_2$,

Calciumsalz, $(C_5H_6O_5Ca) + 3H_2O$,

Monoäthylester; Natriumsalz, $CHOH \cdot COOC_2H_5 \cdot CHCH_3COONa$, bildet kleine Nädelchen (aus Alkohol) vom Schmp. 166—167°.

Diäthylester, $C_9H_{16}O_5$, ist ein farbloses, dickes, zwischen 248—254° unzersetzt siedendes Oel.

symm. Dimethyläpfelsäure, $C_4H_4(CH_3)_2O_5$, entsteht analog aus Methylacetessigester und Blausäure; sie ist krystallinisch; zerfällt bei der Destillation glatt in Wasser und Pyrocinchonsäureanhydrid (49).

symm. Aethylmethyläpfelsäure, $C_4H_4(CH_3 \cdot C_2H_5)O_5$, aus Blausäure und Aethylacetessigester und Verseifen des gebildeten Nitrils, bildet hygroskopische Prismen vom Schmp. 132°. Giebt gut krystallisirende Salze. Zerfällt bei der Destillation glatt in Wasser und Aethylmethylmaleïnsäureanhydrid (Siedep. 226°).

Phenyläpfelsäuren. α-Phenyl-α-oxybernsteinsäure, $C_6H_5 \cdot C(OH)(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht neben Phenylmaleïnsäureanhydrid bei der Einwirkung von Brom und Phosphortribromid auf Phenylbernsteinsäure. — Kleine Prismen (aus Chloroform). Schmp. 187—188°. Löst sich zu 1·57 Thln. in 100 Thln. Wasser von 15°. Bildet beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Phenylfumarsäure (Schmp. 161°) und Atropasäure(?) (50).

α-Phenyl-β-oxybernsteinsäure, $C_6H_5 \cdot CH(COOH) \cdot CHOH \cdot COOH$, entsteht durch Anlagern von Cyanwasserstoff an Phenylformylessigester, $C_6H_5 \cdot CH(COOC_2H_5)COH$, und Verseifen des Nitrils mit Salzsäure. Sie krystallisirt aus Aether; erweicht bei ca. 150° und ist bei 160° völlig geschmolzen. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 37·35 Thle. Säure. Giebt bei 150° Wasser ab unter Bildung von Phenylmaleïnsäureanhydrid (50).

Aepfelsäuredianilid, $C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OH \cdot CONHC_6H_5$, entsteht bei zweistündigem Erhitzen von 2 Mol. Anilin mit 1½ Mol. Aepfelsäure auf 175°. — Blättrige, farblose Krystalle vom Schmp. 197° (51). Giebt mit Essigsäureanhydrid Fumarsäuredianilid (53), $C_{16}H_{14}N_2O_2$.

Aepfelsäuremonotoluid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH \cdot OH \cdot CH_2 \cdot COOH$, bildet feine, weisse Nadeln vom Schmp. 178° (51).

Aepfelsäureditoluid, $C_7H_7NH \cdot CO \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CONHC_7H_7$, bildet weisse Blättchen vom Schmp. 180·5—181·5° (51).

Aepfelsäuretoluid, $C_7H_7N\langle{}^{CO - CH_2}_{CO - CHOH}$; krystallinisch; Schmp. 114·5 bis 116°; schwer löslich in Aether und Ligroïn, in Soda ohne Kohlensäureentwicklung (51).

Aepfelsäuredi-p-toluid, $C_7H_7NH \cdot CO \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_7$, Schmp. 205—208°. Löslich in heissem Eisessig und in concentrirter Schwefelsäure. Von den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln wird der Körper nicht oder sehr spärlich aufgenommen (51). Giebt beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 160° das Di-p-toluid der Fumarsäure, $C_7H_7NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CONH \cdot C_7H_7$ (sehr beständige, unlösliche Nadeln).

Aepfelsäure-α-dinaphtalid, $C_{10}H_7NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CONH \cdot C_{10}H_7$. Schmp. 205°. Unlöslich in Wasser, Aether, Alkalien und Säuren, schwer in Alkohol, leicht in Eisessig, Chloroform, Benzol, Anilin und namentlich Aethylenbromid. Giebt mit Essigsäureanhydrid eine sehr beständige Acetylverbindung (53).

Aepfelsäure-β-dinaphtalid, $C_{24}H_{20}N_2O_3$, schmilzt unter Zersetzung bei 260—263° und ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich (51).

Inaktive Aepfelsäure (52), $COOH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht durch Reduction von Oxalessigester mit Natriumamalgam (186).

Fumarsäure, $C_4H_4O_4 = COOHCH:CHCOOH$ (54, 55, 56) (s. dieses Handwörterb. I, Art. Aepfelsäure), ist neuerdings auf mannigfache Weise erhalten worden.

Sie bildet sich aus Dibrombernsteinsäure und Thioharnstoff in wässriger Lösung unter Schwefelabscheidung (57); durch Einwirkung von Brom auf eine heisse Lösung von Dehydroschleimsäure (58), sowie auf eine wässrige Lösung von sulfobrenzschleimsaurem Baryum (60); durch Behandeln von Dibromfurfuran mit warmer Salpetersäure (59); sie entsteht ferner, wenn man zu in Wasser suspendirter Brombrenzschleimsäure, $C_5H_3BrO_3$, 2 Mol. Bromdampf treten lässt: $C_5H_3BrO_3 + 2Br_2 + 3H_2O = C_4H_4O_4 + CO_2 + 5HBr$ (61); weiter aus Dichloressigsäure und malonsaurem Silber nach der Gleichung: $CH_2(COOAg)_2 + CHCl_2CO_2H = 2AgCl + CO_2 + C_4H_4O_4$ (62); durch Behandeln von Dicarbontetracarbonsäureester mit alkoholisch-wässriger Salzäure bei 190°: $[C(COOH)_2:C(COOH)_2] = 2CO_2 + COOH \cdot CH:CH \cdot COOH$ (63).

Wirkt Zink auf eine Lösung von Dibrombernsteinsäureester in Bromäthyl ein, so bleibt letzteres unangegriffen und es entsteht ein brom- und zinkhaltiges Oel von inconstanter Zusammensetzung, das bei der trocknen Destillation oder bei der Destillation mit Wasserdampf fast quantitativ sich in Fumarsäureester, beim Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure in Fumarsäure zersetzt (64).

Wird Asparaginsäure in Kalilauge gelöst, bis zur Beendigung der Reaction mit Methylalkohol und Jodmethyl behandelt, der Alkohol verjagt und nunmehr angesäuert, so fällt Fumarsäure aus (65).

Maleïnsäure geht beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung auf 100—130° in Fumarsäure über (66).

Wird festes Acetylendijodid, $C_2H_2J_2$ (17), in alkoholischer Lösung 36 Stunden mit Cyankalium, dann noch kurze Zeit mit Natriumhydroxyd gekocht, so krystallisirt beim Erkalten fumarsaures Natron heraus (68).

Die Auflösung fester Fumarsäure in Kalilösung giebt pro Mol. 20·5 Cal. (69); die Lösungswärme wurde = —5901 Cal. gefunden (70). Molekularrefraction (71);

spec. Gew. = 1·625 (72); die Verbrennungswärme, in der calorimetrischen Bombe bestimmt, gab, bezogen auf ein Formelgewicht im festen Zustande, 318·2 Cal. (73).

Beim Erhitzen mit Acetylchlorid und Eisessig geht Fumarsäure in Monochlorbernsteinsäureanhydrid über (74); erhitzt man dagegen Fumarsäure 7—8 Stunden mit reinem Acetylchlorid auf 140°, so erhält man neben Chlorbernsteinsäureanhydrid in überwiegender Menge Maleïnsäureanhydrid (75).

Beim Erhitzen mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig geht Fumarsäure in Monobrombernsteinsäure über, die im Einschmelzrohr mit Acetylchlorid Monobrombernsteinsäureanhydrid liefert, welche bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck sich in Bromwasserstoff und Maleïnsäureanhydrid spaltet (76).

Fumarsäure wirkt auf Phenole bei Gegenwart von Condensationsmitteln ein, doch geht die Reaction leicht zu weit. Schwefelsäure als Condensationsmittel scheint schwefelhaltige Produkte zu erzeugen (77). So entsteht durch Erhitzen auf ca. 150° von 5 Thln. Fumarsäure, 9 Thln. Resorcin und 18 Thln. Schwefelsäure »hydratisches Pyrotartrylfluoresceïn«, $C_{17}H_{18}O_8$ (78).

Mit unterchloriger Säure vereinigt sich Fumarsäure zu einem flüssigen Produkt, das bei der Reduction mit Natriumamalgam inaktive Aepfelsäure liefert (79).

Neutraler Fumarsäureester giebt bei der Behandlung mit Zinkäthyl Aethylbernsteinsäure (79).

Durch 7—8stündiges Erhitzen von Fumarsäureäther mit alkoholischem Ammoniak auf 105—110° entsteht Asparaginsäureester (80, 82); in derselben Weise reagirt Methylamin (81) unter Bildung von Methylasparaginsäure.

Fumarsäuremethylester, $C_2H_2(CO_2CH_3)_2$, bildet sich ausser nach der gewöhnlichen Methode, wenn Chlor langsam durch Succinylchlorid geleitet, das so erhaltene Chlorid tropfenweise mit Methylalkohol versetzt und schliesslich unter Rückfluss mit überschüssigem Alkohol gekocht wird. Der Ester scheidet sich in weissen, bei 102° schmelzenden Spiessen aus. In der Mutterlauge findet sich Monochlorfumarsäureester und etwas Dichlormaleïnsäureester (83, 84). Der Methylester entsteht auch, wenn man Fumarsäureäthylester mit einer Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol stehen lässt (85). Bildet beim Erwärmen mit Diazoessigmethylester Fumardiazoessigester, $C_9H_{12}N_2O_6$ (88).

Diacetylfumarsäureester, $C_{12}H_{16}O_6 = C_2H_5CO_2 \cdot C(C_2H_3O):(C_2H_3O)C \cdot CO_2C_2H_5$, entsteht in geringer Menge, wenn man zu der ätherischen Lösung der Natriumverbindung des Diacetbernsteinsäureesters so viel ätherische Jodlösung hinzufügt, bis keine Entfärbung mehr eintritt. Er bildet lange, seideglänzende Nadeln (aus Aether) vom Schmp. 95·5—96° (86).

Fumarsäurephenylester, $C_6H_5CO_2 \cdot CH = CH \cdot CO_2C_6H_5$, aus Fumarylchlorid und Phenol bereitet, bildet (aus Alkohol) weisse, bei 161—162° schmelzende Nadeln, welche auch in heissem Alkohol schwer löslich sind. Unterwirft man den Ester rasch der Destillation, so wird er in Kohlendioxyd und Stilben zerlegt. Wird das Erhitzen unterbrochen, sobald die Hälfte des Kohlendioxyds sich entwickelt hat, dann der Rückstand unter vermindertem Druck destillirt, so findet man im Destillat neben Stilben noch Zimmtsäurephenylester (87).

Fumarsäure-p-Kresylester, $C_6H_4(CH_3)COO \cdot CH{:}CHCOO \cdot C_6H_4(CH_3)$ Schmp. 162°. Schwer löslich in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in Kohlendioxyd, Dimethylstilben und Methylzimmtsäurephenylester (87).

Fumarylchlorid, $C_4H_2O_2Cl_2$, entsteht aus Aepfelsäure und Phosphorpentachlorid (89); ebenso aus Fumarsäure (90) und aus Maleïnsäureanhydrid (91). Siedep. 160°; unter 14 Millim. Druck 60° (87). Verbindet sich mit Brom bei 140—150° zu Dibrombernsteinsäurechlorid; bildet mit fumarsaurem Silber Maleïnsäureanhydrid (91).

Fumaraminsäure, $COOH \cdot C_2H_2 \cdot CONH_2$, entsteht aus Asparagin und Jodmethyl nach der Gleichung: $COOH \cdot C_2H_3(NH_2)CONH_2 + 4CH_3J = COOH \cdot C_2H_2 \cdot CONH_2 + (CH_3)_4 \cdot NJ + 3HJ$. Sie schmilzt bei 217° unter Zersetzung (92).

Dibromid, $C_2H_2Br_2(CONH_2 \cdot CO_2H)$, bildet farblose, rektanguläre Blättchen; geht beim Erhitzen mit starker Salzsäure in β-Dibrombernsteinsäure über (92).

Fumaraminsäuremethylester, $C_2H_2 = (CONH_2CO_2CH_3)$, bildet sich bei der Zersetzung von Diazosuccinaminsäureester durch schwach angesäuertes Wasser (93) in der Kälte. — Kleine, farblose Tafeln (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 160—162°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Geht durch wässriges Ammoniak in

Fumaramid, $C_2H_2 = (CONH_2)_2$, über. Schmp. 232° (94).

Fumarimid (95).

Aethylfumarimid, $C_4H_2O_2NC_2H_5 + 3H_2O$ (96), entsteht beim Erhitzen von saurem äpfelsaurem Aethylamin auf 160—200°. Es bildet glänzende Krystalle (aus Benzol) vom Schmp. 45·5°, ist wenig löslich in Wasser, mehr in Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Die Dämpfe reizen stark zu Thränen; auf der Zunge erzeugt es in geringer Menge ein brennendes Gefühl, es besitzt pfefferähnlichen Geschmack; in grösserer Menge wirkt es kaustisch. Mit Zinkstaub erhitzt, giebt es Pyrrolreation. Mit concentrirter Kalilauge bildet es das Kaliumsalz des

Aethylfumaramids, welches man auf Zusatz von Säure in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 125—126° erhält, die beim Schmelzen wieder in Aethylfumarimid übergehen.

Fumaranilsäure, $COOH \cdot CH:CH \cdot CONHC_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Dianilid. Schmp. 230—232° (97, 98).

Fumardianilid, $C_2H_2 = (CONHC_6H_5)_2$, entsteht beim Erhitzen von Aepfelsäuredianilid mit Essigsäureanhydrid (98), sowie durch Einwirkung von Anilin auf Fumarsäurechlorid (97, cf. 99). Es bildet feine Nadeln vom Schmelzpunkt 313—314° (98).

Fumarsäure-p-ditolid, $\begin{matrix} CH - - COC_7H_7 \\ \| \\ CH - COC_7H_7 \end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Acetanhydrid auf Aepfelsäureditoluid, sowie aus Paratoluidin und Fumarsäurechlorid in ätherischer Lösung (98). — Farblose Nadeln (aus Anilin); beginnt sich bei 330° zu schwärzen.

Fumarsäure-α-Dinaphtalid, $C_{24}H_{18}N_2O_2$, entsteht neben Acetyläpfelsäure-dinaphtalid aus Aepfelsäuredinaphtalid und Acetanhydrid. — Sehr beständiges, krystallinisches Pulver (98). Unlöslich in gewöhlichen Lösungsmitteln; wenig löslich in Eisessig, besser in Nitrobenzol und Anilin.

Methylphenylfumarinsäure, $(CH_3C_6H_5)NCO - CH = CH \cdot COOH + H_2O$, entsteht beim Erhitzen von Fumar- und Maleïnsäure mit Methylanilin (2 Mol.) auf 150°. Sie bildet lange Prismen, die das Krystallwasser bei 128° verlieren. Wenig in Wasser, sehr löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

Silbersalz, $C_{11}H_{10}NO_3Ag$, bildet sternförmig gruppirte Prismen.

Dibromid, $C_{11}H_{11}Br_2N_2O_3$, bildet glänzende Prismen vom Schmp. 178° (100).

Methylphenylaminfumarid, $[(CH_3 \cdot C_6H_5)N]_2 = C-(O)-CO-CH=CH$, entsteht neben der vorigen, sowie, neben Phtalimid, beim Erhitzen von Phtalylasparaginsäure mit Methylanilin auf 240° (101); endlich auch beim Erhitzen von Methylphenylfumarinsäure mit Methylanilin. — Glänzende, sternförmig gruppirte Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 187·5—188°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Chloroform, schwer in Aether. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° entsteht Fumarsäure.

Dibromid, $C_{18}H_{18}Br_2N_2O_2$, bildet Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol), die unter Zersetzung bei 206—207° schmelzen.

Diphenylfumarinsäure, $(C_6H_5)_2NCO-CH=CHCOOH$, aus Maleïn- oder Fumarsäure und Diphenylamin, bildet kleine, rosettenförmige Nadeln vom Schmp. 120—121°. Leicht löslich in Alkohol und concentrirter Schwefelsäure (100).

Diphenylaminfumarid, $[(C_6H_5)_2N]_2 = C-(O)-CO-CH=CH$, entsteht beim Erhitzen von Fumarsäure, Aepfelsäure (2 Thle.), Maleïnsäure mit (5 Thln.) Diphenylamin auf 220—230°, sowie von Phtalyldiphenylaminaspartid mit alkoholischem Ammoniak auf 125°. — Es bildet flache, glänzende Nadeln; flache Prismen (aus Eisessig) vom Schmp. 276°, verbindet sich mit 1 At. Brom und wird durch Salzsäure bei 200° in Diphenylamin und Fumarsäure (resp. Aepfelsäure) zerlegt (101).

Chlorfumarsäure, $C_4H_3ClO_4$ (102, 103, 106).

Bromfumarsäure, $C_4H_3BrO_4$ (103).

Monobromfumarimid (104, 105).

Maleïnsäure, $C_4H_4O_4$ (s. d. Hdw. Bd. I, Art. Aepfelsäure) (107, 108, 109, 110, 111), entsteht neben Chloroform bei der Einwirkung von Alkalien oder Barythydrat auf Trichlorphenomalsäure [es entsteht nicht, wie früher (d. Hdw. I, pag. 37) angenommen wurde, Chlorwasserstoff und Fumarsäure (112)]; überschichtet man α-Dibromfurfuran, $C_4H_2Br_2O$, mit Wasser und setzt es der Einwirkung der Luft aus, so bildet sich Maleïnsäure und Bromwasserstoff (59).

Die Verbrennungswärme, in der calorimetrischen Bombe bestimmt, wurde pro Mol. = 331·7 Cal. (73), bei constantem Druck = 326·3 Cal. (115) gefunden; Lösungswärme = — 4438 Cal. (113). Geschwindigkeit des Zerfalls in Anhydrid und Wasser (114). Spec. Gew. = 1·59 (72).

Maleïnsäure verbindet sich mit unterchloriger Säure zu einem flüssigen Produkt, das durch Natriumamalgam in inactive Aepfelsäure, Oxymaleïnsäure (?) und eine flüssige Säure übergeht, welche letztere beim Erhitzen in Kohlendioxyd und einen Körper $C_6H_{10}O_5$ zerfällt (79).

Durch Einwirkung von Ammoniak und Methylamin auf Maleïnsäureester entstehen Asparaginsäure und Methylasparaginsäure (80, 81, 82).

Eine verdünnte Auflösung von Maleïnsäure löst Anilin in der Kälte auf und beim Kochen dieser Lösung scheidet sich das Anilid der Maleïnsäure, $C_2H_2(CONHC_6H_5)_2$, in weissen Nadeln vom Schmp. 211—212° aus. (Unterschied von Fumarsäure, die auch bei stundenlangem Kochen unter gleichen Bedingungen eine solche Zersetzung nicht erleidet.) (103).

Erhitzt man Maleïnsäure für sich im Rohr oder in 10—30 proc. wässriger Lösung auf 200—220°, so geht sie glatt in Fumarsäure über (116); dieselbe Um-

wandlung findet statt durch Einwirkung von Brom auf Maleïnsäure in Gegenwart von Wasser (117, 118, 119, 120).

Lässt man auf den sauren Methyläther (1 Mol.) Natriummethylat (2 At. Na) einwirken, so verwandelt sich der zuerst entstehende Natriummaleïnsäuremethylester in Aethoxynatriumbernsteinsäure-Methyläthernatron und dieses auf Zugabe von Wasser in Methoxybernsteinsäure, $C_5H_8O_5$. In ähnlicher Weise geht Maleïnsäureanhydrid in alkoholischer Lösung durch Natriumäthylat in Aethoxybernsteinsäure über. (Ebenso reagiren Fumarsäureester.) (85, 121).:

Maleïnsaures Baryum, $C_2H_2(CO_2)_2Ba + H_2O$, krystallisirt monosymmetrisch; $a:b:c = 0{\cdot}34268 : 1 : 0{\cdot}60496$; $\beta = 87° 37{\cdot}5'$; (011) $P\infty$; $(\bar{1}11) + P$; $(111) - P$; $(110):(010) = 71° 3'$; $(011):(010) = 58° 51'$; $(011):(100) = 87° 58'$; spaltbar nach (100); Doppelbrechung sehr stark und negativ (122).

Maleïnsäureanhydrid, $C_4H_2O_3$ (123). Verbrennungswärme = 336·4 Cal. (84); die Auflösung in Kalilösung giebt pro Mol. 31·6 Cal. (69). Erhitzt man das Anhydrid mit einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig im Rohre auf 100°, so geht es in Chlorbernsteinsäure über (75).

Durch Erhitzen mit Benzol und Aluminiumchlorid geht es in Benzoylacrylsäure, $C_6H_5CO \cdot CH:CHCOOH$, mit Toluol und Aluminiumchlorid in p-Toluylacrylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH:CHCO_2H$, über (124).

Mit Resorcin vereinigt es sich zu Maleïnsäureresorcinfluoresceïn, $C \equiv [- C_6H_3(OH) - O - C_6H_3(OH) - C_2H_2CO_2 -] + H_2O$, dessen Lösung in Ammoniak oder Natronlauge eine prachtvoll fuchsinrothe Farbe und stark grüne Fluorescenz zeigt. Aehnliche Verbindungen liefern unter Zuhilfenahme von Chlorzink oder Schwefelsäure α-Naphtol und Orcin (125), ebenso Phenol, p-Kresol und Thymol (126).

Dimethylmaleïnfluoresceïn, $C_{18}H_{16}O_6 = O:[\cdot C_6H_3(OCH_3)\cdot]_2:C:(\cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot) + H_2O$, entsteht durch Erwärmen von Maleïnfluoresceïn in Methylalkohol mit etwas alkoholischem Kali und Methyljodid. — Rothe Nädelchen (aus Aether, Holzgeist, Eisessig). Giebt mit Brom einen dem Eosin entsprechenden Körper.

Diacetylmaleïnfluoresceïn, $C_{16}H_{10}O_6(C_2H_3O)_2$, entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die eisessigsaure Lösung des Maleïnfluoresceïns. — Gelblich weisse Nadeln (aus Eisessig) vom Schmp. 157°. Besitzt keinen Farbstoffcharakter mehr.

α-Naphtolmaleïnfluoresceïn, $C_{24}H_{16}O_4 = (C_{10}H_6OH)_2:C:(CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot)$, wird durch vierstündiges Erhitzen von 1 Mol. Maleïnsäureanhydrid mit 2 Mol. α-Naphtol und Chlorzink im Paraffinbade auf 160° dargestellt. — Hellviolettes Pulver vom Schmp. 118—120° (126).

Maleïnsäurechlorid, $C_4H_2Cl_2O_2$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Maleïnsäureanhydrid; Siedep. unter 11 Millim. Druck 70—71°; geht bei längerem Stehen und beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck in Fumarsäurechlorid über (127).

Maleïnphenylhydrazilsäure, $C_{10}H_{10}N_2O_3$, wird aus Maleïnsäureanhydrid und Phenylhydrazin, beide in Chloroformlösung, durch Zusammengiessen gewonnen (128).

Chlormaleïnsäure, $C_4H_3ClO_4$ (106).

Dichlormaleïnsäure, $C_4H_2Cl_2O_4 = C_4H_2Cl_2(CO_2H)_2$, entsteht beim Kochen des Imids mit Kalilauge (129), beim Schütteln von Pyrrol mit Natriumhypochloridlösung (130), sowie als Anhydrid beim Erwärmen des α- und des

β-Chlorides, C_4Cl_6O (s. u.) mit Vitriolöl (83); eine kleine Menge Dichlormaleïnsäurechlorid entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes Succinylchlorid (83). — Die Säure stellt eine krystallinische, zerfliessliche Masse dar, die in Wasser, Alkohol, Aether leicht, in Benzol und Ligroïn nicht löslich ist.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_4Cl_2O_4$, bildet feine Nadeln (aus heissem Wasser). Verpufft beim Erhitzen.

Dimethylester, $C_4Cl_2O_4(CH_3)_2$, aus dem Anhydrid, Methylalkohol und Chlorwasserstoff, ist flüssig. Siedep. 225°.

Anhydrid, $C_4Cl_2O_3$, entsteht beim Erhitzen der Dichlormaleïnsäure. — Es bildet Blättchen vom Schmp. 119—120°, ist sublimirbar, leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol und wird von Wasser langsam unter Rückbildung der Säure aufgenommen.

Beim Erhitzen von Succinylchlorid und von Chlorfumarsäurechlorid mit Phosphorpentachlorid auf 230° entstehen (83) zwei isomere Chloride, C_4Cl_6O.

Das α-Chlorid, $C_2Cl_2{<}^{CCl_2}_{CO}{>}Cl_2$ (?), ist flüssig und siedet gegen 200°; es ist mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig; wird durch Wasser bei 130° oder durch siedende, wässrige Natronlauge langsam in Dichlormaleïnsäure umgewandelt; rasch erfolgt dieser Uebergang durch alkoholische Natronlauge und durch Vitriolöl. Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig oder durch Natriumamalgam entsteht Bernsteinsäure; beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung des Chlorids wird sofort Chlorammonium abgeschieden. Verbindet sich mit Anilin. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 240—270° geht das α-Chlorid z. Th. in das β-Chlorid über; gleichzeitig bildet sich dabei Hexachloräthan.

β-Chlorid, $C_2Cl_2{<}^{CCl_2}_{CCl_2}{>}O$ (?), bildet grosse, tafelförmige, campherartig riechende Krystalle vom Schmp. 41° und dem Siedep. 209°; es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol; leicht sublimirbar, wird durch Erhitzen mit Wasser auf 130° kaum angegriffen, doch von heissem Vitriolöl in Dichlormaleïnsäureanhydrid verwandelt. Alkoholisches Ammoniak wirkt bei 130° kaum, bei 140° unter Verkohlung ein.

Chlormaleïnsäureïmid, $C_4H_2ClNO_2 = C_4HClO_2 \cdot NH$, entsteht bei 20 stündigem Einleiten von trocknem Chlor in 50 Grm. auf 160° erhitztes Succinimid (129, 104). — Es bildet trimetrische Blättchen vom Schmp. 131°, ist flüchtig, löslich in Wasser, Alkohol, Aether und heissem Chloroform. Chlor führt es in

Dichlormaleinsäureïmid, $C_4Cl_2O_2 \cdot NH$, über, das auch entsteht, wenn man eine eisessigsaure Lösung von Perchlorpyrokolloktochlorid längere Zeit mit Wasser kocht (129). — Es bildet lange Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 179°; löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und heissem Wasser; beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Ammoniak und Dichlormaleïnsäure, beim Erhitzen mit Wasser auf 125° in Kohlendioxyd, Ammoniak und α-Dichlorakrylsäure. Liefert mit Phosphorpentachlorid das Chlorid C_4Cl_7N (104), eine wachsweiche Masse vom Schmp. 70—73° und dem Siedep. 133—144° unter 20 Millim. Druck. Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt das Imid ein in Nadeln krystallisirendes Salz, $C_4Cl_2O_2NAg(NH_3)$.

Beim Behandeln einer wässrig-alkoholischen Lösung von Dichlormaleïnimid mit Kaliumnitrit scheidet sich in kleinen, gelblichen Nadeln die Kaliumverbindung des Nitrooxymaleïnimids, $C_4(\overset{\beta}{O}K)(\overset{\beta}{N}O_2)(\overset{\alpha\alpha}{O}O)NH$, aus (131, 132); durch Einwirkung von alkoholischer Anilinlösung auf Dichlormaleïnimid entsteht Chloranilidomaleïnimid, $C_4Cl(NHC_6H_5)O_2NH$, kleine, gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 195—196°; alkoholisches Ammoniak erzeugt Chloramidomaleïnimid, $C_4Cl(NH)_2O_2NH$, goldgelbe, bei 220° schmelzende Nadeln, während wässriges

Ammoniak Dichlormaleïnaminsäure, $C_2Cl_2<{COOH \atop CONH_2} + H_2O$, krystallinische Krusten vom Schmp. 175° liefert (132); mit Phenylhydrazin entsteht ein bei 269—271° unter Zersetzung schmelzendes Hydrazid, das in filzigen, orangerothen Nadeln krystallisirt (132).

Dichlormaleïnanilchlorid, $C_4Cl_4ONC_6H_5 = C_2Cl_2<{CCl_2 \atop CO}>NC_6H_5$ (83, 133), entsteht beim Erhitzen von Succinanil mit Phosphorpentachlorid. — Prismen (aus Petroläther oder Eisessig), die bei 123—124° schmelzen und unter 11 Millim. Druck bei 179° sieden. Geht durch kochendes Wasser in

Dichlormaleïnanil, $C_2Cl_2(CO)_2NC_6H_5$, vom Schmp. 203° über.

Dichlormaleïnanildimethylester, $C_4Cl_2(OCH_3)_2ONC_6H_5$, entsteht beim Kochen von Dichlormaleïanilchlorid mit Methylalkohol; bildet Prismen vom Schmp. 110°.

Dichlormaleïnanildiäthylester, $C_4Cl_2(OC_2H_5)_2O\cdot NC_6H_5$, stellt Prismen vom Schmp. 96—97° dar.

Bibrommaleïnsäure, $C_4H_2Br_2O_4$, entsteht bei der Oxydation von α-Dibrombrenzschleimsäure und Tribrombrenzschleimsäure mit verdünnter Salpetersäure (134); durch Erhitzen von Dinitrobibrompyrrol mit concentrirter Schwefelsäure (135); aus Tetrabromthiophen und rauchender Salpetersäure (136). — Nadeln vom Schmp. 123·3°; geht sehr leicht in Anhydrid über.

Aethylester entsteht durch Einwirkung von Brom auf Acetylendicarbonsäureester; Oel. Siedet unter 15 Millim. Druck bei 170—175°. Durch Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht Bibrombernsteinsäure (137).

Bibrommaleïnimid, $C_4HBr_2NO_2 = C_4Br_2O_2NH$, entsteht beim Behandeln von Pyrrol mit einer Lösung von unterbromigsaurem Natron (130); neben Stickoxyd beim Erhitzen von Dinitrobibrompyrrol, sowie beim Eintragen einer salpetersauren Lösung von Nitrobibromacetylpyrrol in concentrirte Schwefelsäure (135). — Monokline Säulen vom Schmp. 225°.

Bibrommaleïnmethylimid, $C_4Br_2O_2NCH_3$, entsteht durch Auflösen von n-Methyltetrabrompyrrol in rauchender Salpetersäure bei 0° und Eintragen der Lösung in Wasser. — Lange, lichtgelbe Nadeln (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 121° (138).

Dibrommaleïnäthylimid, $C_4Br_2O_2NC_2H_5$, entsteht ebenso aus Tetrabrom-n-äthylpyrrol. — Es bildet lichtgelbe Nädelchen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 93—94° (139).

Phenylamidomaleïnsäure. Saures Anilid, $C_6H_5NH\cdot C(CONHC_6H_5) = CH\cdot COOH$, aus dem sauren monobrommaleïnsauren Anilin (Schmp. 128—128·5°), durch Stehenlassen der wässrigen Lösung erhalten, ist krystallinisch. Schmp. 176° (140, 141).

Anilidomaleïnsäureanil (140, 142, 143), $C_6H_5NH\cdot {C-CO \atop \| \atop CH\cdot CO}>NC_6H_5$, entsteht durch Kochen der wässrigen Lösung des sauren, monobrommaleïnsauren Anilins und späteren Zusatz von 1 Mol. Anilin; aus Anilin und Oxalessigester (142); sowie in geringer Menge durch Einwirkung von Acetanilid und Natriumäthylat auf Oxalester (143). Hellgelbe, mikroskopische Nadeln vom Schmp. 230°, 231—232°.

Dimalonylmaleïnsäure, $C_{10}H_8O_{12}$, wird durch Verseifen ihres Aethylesters gewonnen. — Tafeln; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Erhitzt man die Säure bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf 150—160°, so erstarrt der Rückstand wieder und liefert nach dem Umkrystallisiren bei 176° schmelzende Säulen von Diglycolylmaleïnsäure (?) (137).

Natriumsalz, $C_{10}H_2O_{12}Na_6 + 10H_2O$, bildet Tafeln.

Silbersalz, $C_{10}H_2O_{12}Ag_6$, ist krystallinisch und beginnt bei 148° unter Kohlendioxydentwicklung zu schmelzen.

Methylester bildet dünne Nadeln vom Schmp. 128—130°.

Aethylester,

$$C_{10}H_{12}O_{12}(C_2H_5)_6 = \frac{COOC_2H_5}{(COOC_2H_5)_2CH} > C : C < \frac{(COOC_2H_5)}{CH(COOC_2H_5)_2},$$

entsteht beim Zusammenbringen von je $2\frac{1}{2}$ Mol. Malonsäureester und Natriumäthylat (in absolutem Alkohol) mit 1 Mol. Dibrommaleïnsäureester (s. o.). — Er bildet lange Nadeln (aus Alkohol), die bei 75° schmelzen. Liefert durch Verseifen mit Natron das Natriumsalz der Säure.

Dimethylmaleïnsäure: Reduction (137a).

Paradipimalsäure, $C_6H_{10}O_5$, entsteht als Natriumsalz neben akrylsaurem Natron, beim Erhitzen von hydrakrylsaurem Natron auf 250°, sowie beim Behandeln von β-Jodpropionsäure mit Silberoxyd (144).

Zerfliesslicher Syrup; wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure zu Paradipinsäure, $C_6H_{10}O_4$, reducirt.

Salze. Die Salze werden durch Erhitzen auf 200—250° in Salze der Diakrylsäure, $C_6H_8O_4$, übergeführt, die ihrerseits an feuchter Luft begierig Wasser aufnehmen und sich in die ursprünglichen Salze zurückverwandeln.

Natriumsalz, $Na_2C_6H_8O_5 + H_2O$ (im Vakuum) wird aus wässriger Lösung durch Alkohol syrupös gefällt und in Berührung mit absolutem Alkohol pulverig. Zerfliesst an feuchter Luft.

Baryumsalz, $Ba \cdot C_6H_8O_5$.

Bleisalz, $Pb \cdot C_6H_8O_5$ (bei 110°).

Kupfersalz, $Cu \cdot C_6H_8O_5 + H_2O$ (über Schwefelsäure).

Diaterebinsäure, $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2CO_2H$, ist in freiem Zustande nicht bekannt, weil beim Ansäuern der Salze sofort das Anhydrid, die Terebinsäure, ausfällt.

Diäthylester, $C_7H_{10}O_5(C_2H_5)_2$, entsteht aus dem Silbersalz, $C_7H_{10}O_5Ag_2$, und Jodäthyl. Es stellt eine dicke Flüssigkeit dar, die durch Acetylchlorid in

Acetyldiaterebinsäureester, $C_7H_9(C_2H_3O)O_5(C_2H_5)_2$, eine Flüssigkeit, die schon an feuchter Luft sich schnell in Terebinsäure und Essigäther zersetzt, übergeführt wird (145).

Anhydrid, Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)_2\overset{O\text{———————}CO}{\dot{C} \cdot CH(CO_2H) \cdot \dot{C}H_2}$, entsteht bei der Oxydation von Terpentinöl oder Colophonium mit Salpetersäure (146, 147, 148, 149); beim Behandeln von Terakonsäure, $C_7H_{10}O_4$, mit starker Jodwasserstoffsäure (150); sowie von Terebilensäure, $C_7H_8O_4$, mit Natriumamalgam (151).

Darstellung. Man erhitzt in einer Retorte von 30 Liter Inhalt (152) am Kühler 1000 bis 1125 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·18—1·16 auf nahezu 100° und lässt tropfenweise 125 Grm. Terpentinöl zufliessen. Ist die Hälfte des Oels eingetragen, so befördert man durch Erwärmen den Eintritt der Reaction; treten keine rothen Dämpfe mehr auf, so giesst man den Retorteninhalt aus, lässt auf 40° erkalten und filtrirt vom abgeschiedenen Harze ab. Die Flüssigkeit wird in Schaalen auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft, und dieser noch heiss in geräumige Kolben gebracht. Man oxydirt nun zunächst mit gewöhnlicher, concentrirter Salpetersäure und dann unter jeweiligem Zusatz von concentrirter Säure, bis die Lösung keine Oxalsäure mehr enthält. Dann wird mit viel Wasser verdünnt, von der ausgeschiedenen Terephtalsäure abfiltrirt, und das Filtrat verdunstet. Die auskrystallisirte Terebinsäure reinigt man durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser (153).

Grosse, monokline Krystalle (aus Alkohol); schmilzt bei 174°, fängt jedoch schon bei 100° an sich zu verflüchtigen. Wenig löslich in kaltem Wasser, viel mehr in heissem. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° oder beim Destilliren mit Wasserdampf glatt in Kohlendioxyd und Brenzterebinsäure; auch bei der trocknen Destillation entsteht Brenzterebinsäure — um so mehr, je schneller destillirt wird — neben γ-Oxyisocapronsäureanhydrid, $C_6H_{12}O_3$ und Terakonsäure, $C_7H_{10}O_4$. Kochende, verdünnte Schwefelsäure (2 : 7) führt in Oxyisocapronsäureanhydrid, rauchende Jodwasserstoffsäure in Isobutylessigsäure unter Entwicklung von Kohlendioxyd über. Zink und Schwefelsäure, Chromsäuregemisch (154) und rauchende Salpetersäure sind ohne Wirkung; Permanganat und schmelzendes Aetzkali erzeugen viel Essigsäure (155). Natriumamalgam oder Natriumalkoholat wandelt den Aethylester in Terakonsäureester um; concentrirtes Barytwasser spaltet bei 150—170° in Aceton und Bernsteinsäure (151). Alkoholisches Ammoniak liefert bei 160—170° den Körper $C_6H_{11}NO_2$ (Schmp. 204°); Anilin bei 155° Brenztraubensäureanild, $C_{12}H_{15}NO$ (CORSELLI, Gazz. chim. 21, pag. 271).

Die Terebinsäure ist einbasisch, bildet aber mit starken Basen Salze der zweibasischen Diaterebinsäure.

Salze. Baryumsalz, $Ba(C_7H_9O_4)_2 + 2H_2O$, ist amorph; kocht man das Salz mit überschüssigem Baryt und entfernt den Ueberschuss durch Kohlendioxyd, so wird durch Alkohol diaterebinsaures Baryum, $Ba \cdot C_7H_{10}O_5 + 3H_2O$, gefällt.

Silbersalz, $Ag \cdot C_7H_9O_4$, ist krystallinisch.

Diaterebinsaures-Silber, $Ag_2 \cdot C_7H_{10}O_5$, entsteht als krystallinischer Niederschlag aus diaterebinsaurem Baryum und Silbernitrat.

Aethylester, $C_7H_9O_4C_2H_5$, aus Terebinsäure, Alkohol und Chlorwasserstoff, ist flüssig. Siedep. 273—275°; spec. Gew. = 1·111 bei 6°, löst sich langsam in verdünnter Natronlauge unter Bildung des diaterebinsauren Salzes, $C_7H_{10}O_5(C_2H_5)Na$. Liefert mit Natrium oder Natriumalkoholat das Natriumsalz des Terakonsäureesters, $C_7H_8O_4(C_2H_5)Na$ (156).

Beim Behandeln von Terebinsäure mit 3 Mol. Phosphorpentachlorid entsteht ein öliges Chlorid, $C_7H_8ClO_3 \cdot Cl$, das beim Kochen mit Wasser zwei isomere Chlorterebinsäuren liefert. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung krystallisirt zuerst die α-Säure (156).

α-Chlorterebinsäure, $(CH_3)_2 \underset{O\text{---------}CO}{C \cdot CH(COOH) \cdot CHCl}$, bildet gefiederte Nadeln (aus Wasser), die unter Zersetzung bei 191° schmelzen; leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Natriumamalgam regenerirt Terebinsäure. Durch Kochen mit Natriumalkoholat entsteht Terebilensäure, mit Soda Oxyterebinsäure, $C_7H_{10}O_5$ (langsam krystallisirender Syrup).

Salze. Silbersalz, $C_7H_8ClO_4Ag$, leicht lösliche Nadeln.

Bleisalz, $(C_7H_8ClO_4)_2Pb + 3H_2O$.

Calciumsalz, $(C_7H_8ClO_4)_2Ca + 2H_2O$; feine, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche Nadeln.

β-Chlorterebinsäure, $(CH_3)_2 \cdot \underset{O\text{---------}CO}{C \cdot CCl(COOH) \cdot CH_2}$, entsteht in grösserer Menge beim Einleiten von Chlor in in Wasser suspendirter Terakonsäure (151). Schmilzt unter Zersetzung bei 168°; ist in Wasser leichter löslich als die α-Säure; zerfällt beim Abdampfen mit Wasser leicht in Salzsäure und Terebilensäure.

β-Bromterebinsäure, $(CH_3)_2 \cdot \underset{O\text{---------}CO}{C \cdot CBr(COOH) \cdot CH_2}$, entsteht beim Ein-

tragen von 1 Mol. Brom in ein Gemisch von 1 Mol. Terakonsäure und dem doppelten Gewichte Wasser (151). — Grosse, glänzende Krystalle (aus Aether); schmilzt bei 151° unter Gasentwicklung, ziemlich leicht löslich in Aether, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Natriumamalgam erzeugt Terebinsäure; durch Abdampfen mit Wasser tritt Zerfall ein in Bromwasserstoff und Terebilensäure.

Dibutyllaktinsäure, $C_6H_{14}O_5 = O[C(CH_3)_2 \cdot COOH]_2$, entsteht, neben Metakrylsäure, Aethoxylisobuttersäure und Oxyisobuttersäure beim Behandeln von Chlorisobuttersäure mit alkoholischen Alkalien. — Sie ist amorph, in Wasser leicht, in Alkohol sehr wenig, in Aether nicht löslich (157).

Diaterpenylsäure, $C_8H_{14}O_5$, ist in freiem Zustande nicht bekannt, weil sie sofort in Wasser und Anhydrid zerfällt.

Aethylester, $C_8H_{12}O_5(C_2H_5)_2$, aus dem Silbersalz und Jodäthyl, ist fest.

Anhydrid, Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$, entsteht bei der Oxydation von Terpin, Terpentinöl (158), der Terpene aus Citronenöl, Kümmelöl, Petersilienöl und Spiköl mit Chromsäuregemisch (159, 154). — Es bildet grosse, trikline Krystalle oder Blätter, die im Exsiccator verwittern, schmilzt völlig wasserfrei bei 90°; sublimirt bei 130—140°; zerfällt bei der Destillation grösstenteils in Kohlendioxyd, Terakrylsäure, $C_7H_{12}O_2$, und ein Oel $C_{13}H_{20}O_2$ (?). Sehr leicht löslich in heissem Wasser. Chromsäuremischnng oxydirt leicht zu Kohlendioxyd und Essigsäure. Verhält sich gegen Carbonate wie eine einbasische Säure; beim Kochen mit Erden und Alkalien entstehen die Salze der zweibasischen Diaterpenylsäure.

Salze. Baryumsalz, $Ba(C_8H_{11}O_4)_2$, ist ein amorphes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Geht beim Kochen mit Baryt in diaterpenylsaures Baryum, $Ba \cdot C_8H_{12}O_5 + H_2O$, über, das aus der kaltgesättigten Lösung beim Erhitzen in Nädelchen ausfällt; beim Verdunsten der Lösung im Exsiccator scheidet es sich in glasglänzenden Prismen aus. Sehr schwer löslich in Wasser (cf. 160).

Kupfersalz, $Cu(C_8H_{11}O_4)_2 + (?)H_2O$, bildet grüne Krystalle.

Silbersalz, $Ag \cdot C_8H_{11}O_4$, ist krystallinisch.

Diaterpenylsaures Silber, $Ag_2 \cdot C_8H_{12}O_5$, aus diaterpenylsaurem Baryum und Silbernitrat, ist ein schwer löslicher, käsiger Niederschlag.

Aethylester, $C_8H_{11}O_4 \cdot C_2H_5$ (161), bildet kleine, monokline (162) Krystalle vom Schmp. 36—38° und dem Siedep. 300°.

Citramalsäure, $CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, entsteht beim Behandeln einer wässrigen, 10proc. Lösung von Chlorcitramalsäure mit Zink, zuletzt unter Zugabe von etwas Salzsäure (CARIUS, Ann. Chem. 129, pag. 160). — Sie bildet grosse Krystalle vom Schmp. 119°, die bei 130° in Wasser und Citrakonsäure zerfallen. Die neutralen Salze krystallisiren leicht, die sauren sind meist amorph.

Salze. Kaliumsalz, $K_2 \cdot C_5H_6O_5$ (bei 100°), bildet rhombische Tafeln.

Baryumsalze. $Ba(C_5H_7O_5)_2 + 2H_2O$, bildet leicht lösliche Krusten; $Ba \cdot C_5H_6O_5$, ist ein Gummi, der erst bei 200° wasserfrei wird.

Calciumsalze. $Ca(C_5H_7O_5)_2 + 5H_2O$, bildet mikroskopische Nadeln; $Ca(C_5H_6O_5) + 2H_2O$, fällt aus concentrirter Läsung; $+ 1\frac{1}{2}H_2O$, als schwer lösliche Schuppen beim Erhitzen verdünnter Lösungen von citramalsaurem Ammonium und Chlorcalcium.

Magnesiumsalz, $Mg \cdot C_5H_6O_5$.

Zinksalz, $Zn \cdot C_5H_6O_5 + 2H_2O$, stellt mikroskopische Krystalle dar, die erst bei 100° sämmtliches Wasser abgeben.

Bleisalze, $Pb \cdot C_5K_6O_5 + 3\frac{1}{2}H_2O$, bildet Krusten; $Pb \cdot C_5H_6O_5 \cdot PbOH + 3H_2O$, wird aus dem Ammoniumsalz durch Bleiessig als flockiger, bald krystallisch werdender Niederschlag gefällt.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_5H_6O_5$, bildet sehr beständige Nädelchen.

Chlorcitramalsäure, $C_5H_7ClO_5$, entsteht bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf citrakonsaure Salze (CARIUS, Ann. Chem. 126, pag. 204); beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von Citradichlorbrenzweinsäure, $C_5H_6Cl_2O_4$ (GOTTLIEB, Ann. Chem. 160, pag. 101), oder von Mesadichlorbrenzweinsäure (MORAWSKI, Journ. pr. Chem. [2] 11, pag. 466); sowie beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von mesakonsaurem Natrium (MORAWSKI, Journ. pr. Chem. [2] 12, pag. 392).

Sie bildet rhombische Krystalle, die bei 100° schmelzen und dann glasig erstarren. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 110—120° in Citraweinsäure, $C_5H_8O_5$, über; gleichzeitig tritt Spaltung in Kohlendioxyd und Aceton ein. Beim Kochen mit überschüssigem Baryt entstehen citraweinsaures und oxycitrakonsaures Baryum (MORAWSKI, Journ. pr. Chem. [2] 10, pag. 68).

Salze. Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_5H_5ClO_5$, bildet kleine Krystalle; scheidet schon bei mässiger Wärme Chlorsilber ab.

Baryumsalz, $Ba \cdot C_5H_5ClO_5 + 4H_2O$, giebt leicht $2H_2O$ ab; leicht lösliche, mikroskopische, monokline Tafeln.

Bleisalz, $Pb \cdot C_5H_5ClO_5 + 4H_2O$, verliert ebenfalls leicht $2H_2O$; Nadeln oder Schuppen.

Itamalsäure, $CH_2(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, entsteht beim Kochen von Itachlorbrenzweinsäure (SWARTS, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 648), oder von Itabrombrenzweinsäure (FITTIG, Ann. Chem. 188, pag. 76) mit Wasser oder Alkalien; sowie von paraconsaurem Calcium mit Wasser und Calciumcarbonat (BEER, Ann. Chem. 216, pag. 88).

Die freie Säure ist nicht existenzfähig, sondern zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, in Wasser und Parakonsäure, $C_5H_6O_4$; die Salze bleiben beim Verdunsten ihrer Lösungen als Syrupe zurück, die beim Kochen mit Wasser pulvrig werden.

Salze. Ammoniumsalz, $NH_4 \cdot C_5H_7O_5 + C_5H_8O_5$, bildet hexagonale Tafeln.

Natriumsalz, $Na_2 \cdot C_5H_6O_5$.

Calciumsalz, $Ca \cdot C_5H_6O_5 + H_2O$ und $+ 3H_2O$, ist in siedendem Wasser nahezu unlöslich. Hält beharrlich $1H_2O$ zurück.

Bleisalz, $Pb \cdot C_5H_6O_5$.

Kupfersalze, $Cu \cdot C_5H_6O_5$ und $Cu \cdot C_5H_6O_5 + CuO$.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_5H_6H_5 + H_2O$, ist gallertartig; fällt aus kochenden Lösungen krystallinisch und wasserfrei aus.

Aethylester ist ein nicht unzersetzt siedendes Oel.

Parakonsäure, Anhydrid der vorigen, $COOH \cdot CH \cdot \left< {CH_2 \cdot CO \atop CH_2 \cdot O} \right.$, entsteht beim Behandeln von itamalsauren Salzen mit Säuren (s. o.); sowie beim Behandeln von Itachlorbrenzweinsäure, $C_5H_7ClO_4$, mit Silberoxyd (SWARTS, Jahresber. 1866, pag. 404) oder mit Wasser bei höherer Temperatur.

Sie stellt eine krystallinische, zerfliessliche Masse vom Schmp. 57—58° dar, die bei der Destillation Citrakonsäureanhydrid liefert; verbindet sich mit Bromwasserstoff zu Itabrombrenzweinsäure.

Die Salze werden durch Einwirkung von Chloriden auf das Silbersalz dargestellt; Sättigen der Säure mit Basen führt nur zu itamalsauren Salzen.

Salze. Silbersalz, $Ag \cdot C_5H_5O_4$, wird durch Sättigen der Säure mit Silbercarbonat und Verdunsten der Lösung im Vacuum in kleinen, in siedendem Wasser ziemlich leicht löslichen Krystallen erhalten, die beim Kochen mit Silberoxyd in itamalsaures Silber übergehen.

Natriumsalz, $Na \cdot C_5H_5O_4$.

Calciumsalz, $Ca \cdot (C_5H_5O_4)_2 + 3H_2O$, bildet Nadeln.

Chloritamalsäure, $C_5H_7ClO_5$, entsteht beim Einleiten von Chlor in eine mit Soda übersättigte Lösung von Itakonsäure, (MORAWSKI, Journ. pr. Chem. [2] 7, pag. 158), sowie beim Verdunsten einer mit Chlor gesättigten, wässrigen Lösung von Itakonsäure über Schwefelsäure (SWARTS, Jahresber. 1873, pag. 583). — Sie bildet kleine Krystalle vom Schmp. 150°, die sehr leicht löslich in Wasser sind. Die concentrirte Lösung giebt mit Baryumacetat keinen Niederschlag. (Unterschied von Chlorcitramalsäure.) Die Salze sind äusserst unbeständig und zersetzen sich schon beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur. Das Calciumsalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in Chlorcalcium und oxyparakonsaures Calcium, welches beim Kochen mit Aetzkalk in itaweinsaures Calcium übergeht. Beim Kochen mit überschüssigem Baryt geht die Chloritamalsäure in Oxyitakonsäure, $C_5H_6O_5$, über.

Oxyparakonsäure, $C_5H_6O_5$, ist ein dickes Liquidum. Einbasisch.

Das Calciumsalz (s. o.), $Ca(C_5H_5O_5)_2 + 2H_2O$, bildet rhomboëdrische Krystalle, die in kaltem Wasser wenig löslich sind.

Hexaitamalsäure, $C_{11}H_{20}O_5 = C_6H_{13} \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot (COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht aus dem Anhydrid durch Kochen mit Barytwasser.

Das Anhydrid, Hexylparakonsäure, $C_{11}H_{18}O_4$, entsteht bei 20 stündigem Erhitzen eines Gemisches von gleichen Molekülen Oenanthol, Natriumacetat und Natriumsuccinat. — Lange, dünne Nadeln vom Schmp. 89° (163).

Terechrysinsäure, $C_6H_8O_5$, entsteht bei der Oxydation von Terpentinöl mit Salpetersäure (gl. Vol. concentr. und Wasser) (164). — Amorphes, orangerothes, nicht flüchtiges, in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss lösliches Pulver.

Hydrofuronsäure, $C_7H_{10}O_5$, durch Reduction von Furonsäure, $C_7H_8O_5$, mit Natriumamalgam oder Jodwasserstoff und Phosphor bei 160° (s. u.) erhalten, bildet Nadeln vom Schmp. 112° (165).

Furonsäure, $C_7H_8O_5$, entsteht bei der Oxydation von Furfurpropionsäure $C_7H_8O_3$, erst mit Brom und dann mit Silberoxyd (165). Es entsteht in erster Phase der krystallisirte Furonsäurealdehyd: $C_7H_8O_3 + Br_2 + H_2O = C_7H_8O_4 + 2HBr$, und dann die Säure: $C_7H_8O_4 + 2Ag_2O = C_7H_6Ag_2O_5 + Ag_2 + H_2O$. — Nadeln vom Schmp. 180°, schwer löslich in kaltem Wasser und in Aether. Geht durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 200—205° in Pimelinsäure über. Beim Kochen mit Baryt entstehen Fumarsäurealdehyd (?) und Propionsäure (?).

Butyrofuronsäure, $C_9H_{12}O_5 = COOH \cdot CH : CH \cdot CO(CH_2)_4 \cdot CO_2H$, entsteht beim Behandeln von Furfurvaleriansäure, $C_9H_{12}O_3$, mit Brom und dann mit Silberoxyd. — Er stellt eine krystallinische Masse dar, die unter vorherigem Erweichen bei 140—142° schmilzt; leicht löslich in Wasser, Alkohol, warmem Chloroform, wenig in Aether. Beim Erhitzen in Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° entsteht (normal?) Azelaïnsäure; durch Einwirkung von Natriumamalgam

Hydrobutyrofuronsäure, $COOH(CH_2)_2 \cdot CO(CH_2)_4CO_2H$, eine undeutlich krystallinische Masse (167).

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_9H_{12}O_5$.

Diaterebilensäure, $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot C(COOH):CH(COOH)$, entsteht beim Kochen des Anhydrids mit Kalilauge.

Das Anhydrid, Terebilensäure, $C_7H_8O_4 = (CH_3)_2 \cdot \begin{matrix} C \cdot C(CO_2H):CH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ C \text{———————} CO \end{matrix}$, bildet

sich beim Erhitzen von α-Chlorterebinsäure (s. o.) über den Schmelzpunkt oder mit wenig Wasser auf 140° (156); ferner beim Abdampfen von β-Chlor- und β-Brom-Terebinsäure mit Wasser (151). — Glänzende, durchsichtige, trimetrische, sublimirbare Krystalle (aus Alkohol oder concentrirter Bromwasserstoffsäure). Schmp. 162—163°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Zersetzt sich bei der Destillation; Natriumamalgam erzeugt Terebinsäure.

Chlorterebilensäure, $C_7H_7ClO_4$, entsteht beim Erhitzen von α-Chlorterebinsäure mit Phosphorpentachlorid auf 130—140° (156). — Kleine Prismen vom Schmp. 200—203°; leicht löslich in heissem Wasser.

Terebentinsäure, $C_9H_{14}O_5$, entsteht bei der Digestion von Terpentinöl mit Bleiglätte. — Krystalle (166).

Phoronsäure,

$$C_{11}H_{18}O_5 = (CH_3)_2C(COOH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\begin{smallmatrix}<O>\\<CH_2>\end{smallmatrix}C(CH_3)\cdot COOH\ (?)$$

entsteht durch Verseifen des Nitrils (s. u.) bei mässiger Temperatur mit 30 bis 40 Thln. rauchender Salzsäure.

Grosse, glänzende Prismen (aus verdünntem Alkohol), die unter Aufschäumen bei 184° schmelzen; schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol (168).

Salze. Saures Kaliumsalz, $K\cdot C_{11}H_{17}O_5 + \frac{1}{2}$ (oder $1\frac{1}{2}$)H_2O, bildet in Wasser leicht, in Alkohol schwerer lösliche Nadeln.

Silbersalz, $Ag_2\cdot C_{11}H_{16}O_5 + H_2O$, ist ein krystallinischer Niederschlag.

Calciumsalz, $Ca\cdot C_{11}H_{16}O_5 + 3H_2O$, sind aus kleinen, glänzenden Prismen bestehende Krusten, die in heissem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Aethylester, $C_{11}H_{16}O_5(C_2H_5)_2$, wird aus dem Kaliumsalz und Bromäthyl, sowie aus dem Nitril durch Alkohol und Vitriolöl erhalten und bildet lange, glänzende Prismen vom Schmp. 125°, die in Alkohol leicht löslich sind.

Anhydrid, $C_{11}H_{16}O_4$, entsteht beim Erhitzen der Säure auf 190°, sowie bei zweitägigem Erhitzen des Nitrils mit starker Salzsäure auf 80—100°. — Grosse, glänzende, fast unzersetzt destillirbare Blätter vom Schmp. 138°. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht, unter Uebergang in Phoronsäure, in Alkalien.

Nitril, $C_{11}H_{18}N_2O_2$, entsteht beim Kochen von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Aceton mit Cyankalium und Alkohol. — Kleine, glänzende Blättchen (aus Alkohol), die oberhalb 320° schmelzen und unter theilweiser Zersetzung sublimiren. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwer löslich in kochendem Alkohol und Aether; wird von Kalilauge kaum angegriffen, löst sich aber leicht in warmer, rauchender Salzsäure zu einem in grossen Prismen krystallisirenden Additionsprodukte.

Ceropinsäure, $C_{36}H_{68}O_5$(?), findet sich in den Nadeln von *Pinus sylvestris*, denen sie durch Kochen mit 40proc. Alkohol entzogen und aus dem Bleisalze abgeschieden wird (169). Mikroskopische Krystalle.

Baryumsalz, $Ba\cdot C_{36}H_{66}O_5 + H_2O$, ist ein Niederschlag, der durch Fällen der heissen alkoholischen Lösung der Säure mit Baryumacetat gewonnen wird.

Pyrocholesterinsäure, $C_{11}H_{16}O_5$, entsteht beim Erhitzen von Cholesterinsäure auf 198°, sowie durch Kochen derselben mit verdünnter Schwefelsäure (170).

Sie stellt eine bräunliche, hygroskopische Masse vom Schmp. 108° dar und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Silbersalz, $Ag_2\cdot C_{11}H_{14}O_5$.

Carbopyrotritarsäure, (Dimethylfurfurandicarbonsäure),

$$C_8H_8O_5 = \begin{matrix} COOH\cdot C & - & C\cdot COOH \\ \| & & \| \\ H_3C\cdot C\cdot & O & \cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$$

(171, 172), entsteht bei längerem Kochen von Diacetbernsteinsäurediäthylester mit verdünnter Schwefelsäure (174).

Sie bildet kleine Nadeln (aus kochendem Wasser) vom Schmp. 230—231°, ist fast unlöslich in kaltem, nicht leicht löslich in heissem Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Pyrotritarsäure, $C_7H_8O_3$, beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Bernsteinsäure.

Salze. Saures Natriumsalz, $Na\cdot C_8H_7O_5 + 3H_2O$(?), bildet lange, in Alkohol wenig lösliche Nadeln.

Saures Silbersalz, $Ag\cdot C_8H_7O_5$, bildet feine Nadeln (aus Wasser).

Silbersalz, $Ag_2\cdot C_8H_6O_5$, wird durch Fällen einer kochenden Lösung des neutralen Natriumsalzes mit Silbernitrat in Krystallen erhalten.

Baryumsalz, $Ba\cdot C_8H_6O_5$ (173).

Monomethylester, $C_9H_{10}O_5 = C_8H_7O_5(CH_3)$ (172), entsteht durch mehrstündiges Einwirken von rauchender Salzsäure auf den Dimethylester bei gewöhnlicher Temperatur. — Feine Nädelchen vom Schmp. 129°, unzersetzt destillirbar.

Das Silbersalz, $C_9H_9AgO_5$, liefert bei der trocknen Destillation Pyrotritarsäuremethylester, $C_8H_{10}O_3$.

Dimethylester, $C_{10}H_{12}O_5 = C_8H_6O_5(CH_3)_2$, entsteht aus dem Silbersalz und Jodmethyl (172). Krystalle, die bei 63—64° schmelzen und bei 258° (266° Quecksilberfaden ganz in Dampf) unter 756 Millim. Druck destilliren. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien.

Methyläthylester, $C_{11}H_{14}O_5 = C_8H_6O_5(CH_3)(C_2H_5)$, wird gewonnen durch Einwirkung von Jodmethyl auf den Monoäthylester und von Jodäthyl auf den Monomethylester.

Schweres Oel mit blauer Fluorescenz, das bei 268° (276·5° Quecksilberfaden ganz in Dampf) unter 756 Millim. Druck siedet. Zerfällt durch Verseifen mit rauchender Salzsäure in Monomethyl- und Monoäthylester.

Monoäthylester, $C_{10}H_{12}O_5 = C_8H_7O_5\cdot C_2H_5$, entsteht bei kurzem Kochen von Diacetbernsteinsäurediäthylester mit verdünnter Schwefelsäure; durch längeres Kochen des Diacetbernsteinsäureesters für sich oder bei mehrstündigem Stehen desselben mit rauchender Salzsäure (175); sowie endlich aus dem sauren Silbersalz, $Ag\cdot C_8H_7O_5$, und Jodäthyl. — Er bildet Blättchen (aus Aether) vom Schmp. 83°, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in kochendem, und wird von Alkohol, Aether und Benzol leicht aufgenommen. Löst sich leicht in Soda und verdünnter Natronlauge und wird daraus durch verdünnte Säuren unverändert gefällt. Zerfällt bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Alkohol und Pyrotritarsäure.

Diäthylester, $C_{12}H_{16}O_5 = C_8H_6O_5(C_2H_5)_2$, entsteht bei mehrstündigem Stehen von Diacetbernsteinsäurediäthylester mit Vitriolöl oder beim Erwärmen desselben mit concentrirter Phosphorsäure. — Der Ester ist flüssig, siedet unter 735 Millim. Druck bei 275·5°; unlöslich in Natronlauge, wird er von alkoholischem Kali glatt verseift.

Isocarbopyrotritarsäure, $C_8H_8O_5$, entsteht durch Verseifen ihres Aethylesters mit concentrirtem Alkali (176).

Darstellung. Ein Theil des Esters wird mit 8 Thln. 20 proc. Natronlauge übergossen und 5—10 Minuten lang gekocht. Das Ende der Verseifung wird daran erkannt, dass beim Abkühlen einer Probe keine Abscheidung von Natriumsalz des Esters eintritt und beim Sättigen mit Kohlendioxyd kein Ester mehr gefällt wird. Die mit Eis gekühlte Lösung wird in verdünnte Schwefelsäure (1:4) gegossen, wobei die Isocarbopyrotritarsäure sich als dicker Brei abscheidet, der zweckmässig auf Thon getrocknet wird. Man krystallisirt aus Essigsäure oder verdünntem Alkohol um.

Die Isocarbopyrotritarsäure zeigt bei langsamem Erhitzen den Zersetzungspunkt 200°, bei raschem Erhitzen zerfällt sie bei 209° in Kohlendioxyd und ein erstarrendes Oel. Sie besitzt stark reducirende Eigenschaften, ihre wässrige Lösung scheidet aus Silbernitratlösung Silber, aus Goldchloridlösung Gold, aus Kupferacetatlösung ein Kupfersalz aus, das schon in der Kälte unter Abscheidung von Kupferoxydul zerfällt; Sublimatlösung wird in der Wärme unter Abscheidung von Calomel reducirt (176).

Beim Kochen mit Wasser wird die Säure rasch zersetzt und zerfällt ziemlich glatt in Kohlendioxyd und Acetonylaceton.

Baryumsalz, $(C_8H_7O_5)_2Ba + H_2O$, bildet feine Krystallaggregate.

Isocarbopyrotritarsäureester, $C_{10}H_{12}O_5$, entsteht neben kleinen Mengen von Carbopyrotritarsäurediäthylester und Pyrotritarsäureäthylester bei der Destillation von reinem Diacetbernsteinsäureester im Oelbade bei 170—190°. Die Trennung von den Verunreinigungen gelingt am besten, indem man in verdünnter Natronlauge löst und das nicht Gelöste mit Aether ausschüttelt; durch Salzsäure oder Kohlendioxyd wird dann der Ester als krystallinischer Niederschlag gefällt und auf Thontellern getrocknet. (Ausbeute über 80 % der theoretischen.).

Der Ester bildet Nadeln, die bei 110° schmelzen und unter 15 Millim. Druck bei 280° unzersetzt destilliren; bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck erleidet er eine geringe Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren, mit Wasserdämpfen flüchtig. Löst sich in Alkalien, Soda und Ammoniak, wird aber aus der alkalischen Lösung durch Kohlendioxyd gefällt. Auf Zusatz von concentrirter Natronlauge zur alkalischen Lösung scheidet sich ein charakteristisches Natriumsalz des Esters ab.

Der Ester wird ferner von heissem Alkohol, Aether und Chloroform leicht aufgenommen.

Er besitzt stark reducirende Eigenschaften, sein Gold- und Silbersalz zersetzen sich schon in der Kälte unter Abscheidung der Metalle; Eisenchlorid ruft in der alkoholischen Lösung des Esters eine schöne, blaue Färbung hervor.

Mit Phenylhydrazin entsteht Phenylmethylpyrazolon, $C_{20}H_{18}N_4O_2$, mit Hydroxylamin Phenylmethylisoxazolon, $C_8H_8N_2O_4$.

Methronsäure, $C_8H_8O_5$, isomer mit der vorigen (179, 180), entsteht durch Condensation von Acetessigester mit Bernsteinsäure (179), sowie durch Einwirkung von Glyoxal auf Acetessigester (181, 182). —

Krystalle. Schmp. 199—200°. Löslich in Wasser (183). Spaltet sich bei 200—240° glatt in Kohlendioxyd und Pyrotritarsäure.

Monoäthylester, $C_{10}H_{12}O_5$, krystallinisch; Schmp. 75·5—76°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Methylmethronsäure, $C_9H_{10}O_5$, entsteht durch Condensation von Acetessigester mit Brenzweinsäure. Krystalle vom Schmp. 194°. Zersetzt sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und Methylpyrotritarsäure, $C_8H_{10}O_3$ (Schmp. 97—98°) (183, 179).

Monoäthylester, $C_9H_9O_5 \cdot C_2H_5$, bildet Krystalle.

Propionondicarbonsäure, $C_7H_{10}O_5 = COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (184), entsteht als Diäthylester beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung von Furfuracrylsäure und wird daraus durch Verseifen mit alkoholischem Kali, Ueberführen des Kaliumsalzes in Kupfer- oder Silbersalz und Zerlegen desselben mit Schwefelwasserstoff gewonnen. — Die Säure bildet grosse, dünne, durchsichtige Blätter vom Schmp. 138°. Bei der Oxydation mit Salpetersäure, sowie beim Schmelzen mit Kali entstehen Kohlendioxyd, flüchtige Fettsäure und vorzugsweise Bernsteinsäure; die Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor ergab Normal-Pimelinsäure. Mit Phenylhydrazinacetat wird das Hydrazon, $C_{13}H_{16}O_2N_2$ (Schmp. 114·5°) gebildet. Beim Erhitzen des Diäthylesters mit alkoholischem Ammoniak auf 100° entsteht s-Imidonormalpimelinsäureimid, (?)$C_7H_{10}O_2N_2$ (Schmp. 292°).

Salze. Silbersalz, $C_7H_8O_5Ag_2$; mikroskopische Krystalle.

Kupfersalz bildet dunkelgrüne, mikroskopische Krystalle.

Monoäthylester, $C_7H_9O_5C_2H_5$, durch kurzes Kochen des Diäthylesters mit der äquivalenten Menge alkoholischem Kali gewonnen, bildet Nadeln vom Schmp. 67—68°.

Silbersalz, $C_9H_{13}O_5Ag$, ist ein käsiger, zersetzlicher Niederschlag.

Hydrazon, $C_{15}H_{20}N_2O_4$, mikroskopische Krystalle. Schmp. 112°.

Diäthylester, $C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$; Oel; Siedep. 286°. Unlöslich in Wasser und specifisch schwerer als dieses. Besitzt angenehm gewürzhaften Geruch und ist sehr bitter. Bildet mit Hydroxylamin das Oxim, $C_{11}H_{19}NO_5$, das in langen, dünnen, weissen, bei 38° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Boheasäure, $C_7H_{10}O_6$, findet sich in geringer Menge (ca. 0·2 §) im schwarzen Thee. — Gelb, zerfliesslich, schmilzt bei 100° zum rothen Harz; in jedem Verhältniss in Wasser und Alkohol löslich (177).

Salze. Baryumsalz, $Ba \cdot C_7H_8O_6 + H_2O$, wird aus der Säure mit Barytwasser und Alkohol als gelber Niederschlag gefällt.

Bleisalz, $C_7H_8O_6Pb + H_2O$, aus der Säure und alkoholischem Bleiacetat, ist ein weisser Niederschlag.

Basisches Bleisalz, $Pb \cdot C_7H_8O_6 + PbO$, aus der Säure und ammoniakalischem Bleizucker bereitet, ist ein gelber Niederschlag.

Cantharidinsäure, $C_{10}H_{16}O_6$, entsteht beim Kochen von Cantharidin mit starken Basen; die freie Säure ist nicht darstellbar, weil die Salze beim Behandeln mit Mineralsäuren sogleich wieder Cantharidin liefern (178).

Salze. Kaliumsalz, $K_2C_{10}H_{14}O_6$, bildet Krystalle. 100 Thle. Wasser von 15—20° lösen 4·13 Thle. Salz; 100 Thle. siedendes Wasser 8·87 Thle.; 100 Thle. Alkohol vom spec. Gew. 0·820 nehmen bei 15—20° 0·03 Thle. und bei Siedehitze 0·93 Thle. Salz auf.

Lithiumsalz, $Li_2 \cdot C_{10}H_{14}O_6$.

Natriumsalz, $Na_2 \cdot C_{10}H_{14}O_6 + H_2O$.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{10}H_{14}O_6 + H_2O$.

Baryumsalz, $Ba \cdot C_{10}H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$.

Strontiumsalz, $Sr \cdot C_{10}H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$.

Calciumsalz, $Ca \cdot C_{10}H_{14}O_6 + H_2O$.

Magnesiumsalz, $Mg \cdot C_{10}H_{14}O_6 + 2H_2O$, bildet Krystalle, die in kaltem Wasser und Alkohol löslicher sind als in heissen.

Zinksalz, $ZnC_{10}H_{14}O_6 + 2H_2O$.

Cadmiumsalz, $Cd \cdot C_{10}H_{14}O_6 + 4H_2O$.

Zinnsalz, $Sn \cdot C_{10}H_{14}O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Bleisalz, $Pb \cdot C_{10}H_{14}O_6 + 3H_2O$.

Kobaltsalz, $CoC_{10}H_{14}O_6 + H_2O$.

Nickelsalz, $Ni \cdot C_{10}H_{14}O_6 + 2H_2O$.

Kupfersalz, $Cu \cdot C_{10}H_{14}O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Doppelsalz, $Cu \cdot C_{10}H_{14}O_6 + K_2 \cdot C_{10}H_{14}O_6$.

Sativinsäure, $C_{35}H_{62}O_{11}$, entsteht durch Oxydation von Hanfölsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bei 0°. — Sie bildet seideglänzende Nädelchen vom Schmp. 160°; sie löst sich in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, nicht in Schwefelkohlenstoff und Benzol (185).

Salze. Kaliumsalz, $C_{35}H_{60}O_{11}K_2 + H_2O$, bildet Blättchen.

Natriumsalz, $C_{35}H_{60}O_{11}Na_2 + 2H_2O$.

Zweibasische, aromatische Säuren.*)

α-Xylidinsäure, $CH_3C_6H_3(COOH)_2[COOH:COOH:CH_3 = 1:4:3]$, entsteht beim Kochen von Pseudocumol, Xylylsäure und p-Xylylsäure mit verdünnter Salpetersäure (11). — Aus ihren Salzen abgeschieden, fällt sie amorph aus; beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung krystallisirt sie in körnigen Warzen. Sie schmilzt bei 280—283°, sublimirt jedoch schon vorher. Durch Permanganat wird sie zu Trimellithsäure und Isophtalsäure oxydirt (12).

Salze. Baryumsalz, $Ba \cdot C_9H_9O_4$; strahlig-krystallinisch; leicht löslich in Wasser, nicht löslich in absolutem Alkohol.

Calciumsalz, $Ca \cdot C_9H_6O_4$, bildet in Wasser leicht lösliche Schuppen.

Sulfaminxylidinsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot (COOH)_2 \cdot SO_2NH_2[CO_2H:CH_3:CO_2H:SO_2 = 1:2:4:5]$, wird durch Oxydation von Pseudocumolsulfamid, $(CH_3)_2 \cdot C_6H_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$, mit Permanganat in alkoholischer Lösung gewonnen (13). — Kleine Nadeln (aus Wasser), die zwischen 295—300° unter Zersetzung schmelzen. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Kaliumpermanganat erzeugt allmählich Sulfamintrimellithsäure und Sulfotrimellithsäure; concentrirte Salzsäure bei 250° Xylidinsäure und schmelzendes Kali Oxyxylidinsäure.

Baryumsalz, $Ba \cdot C_9H_7NSO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in kleinen, sternförmig vereinigten Prismen aus. Beim Abdampfen der Lösung wird das Salz wasserfrei als in Wasser schwer lösliches Krystallpulver gewonnen (13).

β-Xylidinsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3(COOH)_2[CO_2H:CO_2H:CH_3 = 1:3:4]$, entsteht bei der Oxydation von Isoxylylsäure mit Permanganat (14); beim Schmelzen von α-toluoldisulfosaurem Alkali (15) oder von sulfamin-m-toluylsaurem Kalium (16)

*) 1) Finck, Ann. Chem. 122, pag. 184. 2) Fittig u. Furtenbach, Ann. Chem. 147, pag. 295. 3) Ramsay u. Böttinger, Ann. Chem. 168, pag. 255. 4) Böttinger, Ann. Chem. 189, pag. 171. 5) Böttinger, Ber. 13, pag. 1934. 6) Jacobsen, Ann. Chem. 206, pag. 180. 7) J. Remsen, Amer. chim. Journ. 2, pag. 136. 8) Jacobsen, Ann. Chem. 195, pag. 285. 9) Oppenheim u. Pfaff, Ber. 7, pag. 929. 10) Oppenheim u. Pfaff, Ber. 8, pag. 884; 9, pag. 321. 11) Fittig u. Laubinger, Ann. Chem. 151, pag. 276. 12) Krinos, Ber. 10, pag. 1494. 13) Jacobsen u. H. Meyer, Ber. 16, pag. 190. 14) Jacobsen, Ber. 14, pag. 2112. 15) Hakansson, Ber. 5, pag. 1088. 16) Remsen u. Iles, Amer. chim. Journ. 1, pag. 119. 17) Hjelt u. Gadd, Ber. 19, pag. 868. 18) Irelan, Ztg. Chem. 1869, pag. 612. 19) Gabriel, Ber. 20, pag. 2501. 20) Gabriel, Ber. 20, pag. 1200. 21) Gabriel, Ber. 19, pag. 2363. 22) Pulvermacher, Ber. 20, pag. 2492. 23) Schnapauff, Ber. 19, pag. 2509. 24) Baeyer u. Pape, Ber. 17, pag. 447. 25) Kipping, Ber. 21, pag. 42. 26) Biedermann, Ber. 5, pag. 703. 27) Klippert Ber. 9, pag. 1766. 28) Kipping, Ber. 20, pag. 37. 29) Perkin, chem. soc. Journ. 53, pag. 18 30) Perkin, Ber. 19, pag. 436. 31) Löw, Ann. Chem. 231, pag. 378. 32) Stuart, Chem. Soc. Journ. 49, pag. 365. 33) Perkin, Chem. Soc. Journ. 53, pag. 7. 34) Döbner, Ber. 9, pag. 272. 35) Döbner, Ann. Chem. 172, pag. 116. 36) Franchimont, Ber. 5, pag. 1048.

mit Natriumformiat; sowie bei der Oxydation von Pseudocumenylalkohol, $CH_3C_6H_3(CH_2OH)_2$ (17). — Sie bildet mikroskopische Nadeln (aus heissem Wasser), die zwischen 220—230° schmelzen und in kleinen, derben, glasglänzenden Krystallen sublimiren; schwer löslich in heissem Wasser, fast gar nicht in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol. Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 160° eine Sulfosäure, die von Salzsäure bei 220° in o-p-Homoisophtalsäure verwandelt wird.

Isoxylidinsäure, $CH_3C_6H_3(CO_2H)_2$, entsteht beim Schmelzen von γ-toluoldisulfonsaurem Kalium mit Natriumformiat (18). — Sie bildet mikroskopische Nadeln, die bei 310° erweichen und bei 315° völlig geschmolzen sind; sublimirbar; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Salze. Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_9H_6O_4$, ist ein flockiger, amorpher Niederschlag.

Baryumsalz, $Ba \cdot C_9H_6O_4 + 2H_2O$, ist undeutlich krystallinisch.

Zinksulfat giebt mit der Lösung des Ammonsalzes ein flockiges Zinksalz (Unterschied von α-Xylidinsäure, die dadurch nicht gefällt wird).

Toluylendicarbonsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3(COOH)_2$, fällt aus ihren Salzen in Flocken.

Nitril, $C_7H_6(CN_2)$, entsteht bei der Destillation von chlortuluolsulfonsaurem Kalium mit Cyankalium. — Lange Nadeln (18).

α-Methyl-o-Homophtalsäure, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)COOH$, entsteht aus dem Nitril durch zweistündiges Erhitzen mit 4—5 Thln. rauchender Salzsäure auf 190—200°. — Krystallpulver. Schmp. 146—147°.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{10}H_8O_4$.

Nitril, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)CN$, entsteht beim Vermischen einer lauwarmen Lösung von 5·7 Grm. o-Homophtalonitril in 30 Cbcm. absolutem Alkohol mit 3 Cbcm. Jodmethyl und 2·25 Grm. Kali in 20 Cbcm. Alkohol (19). — Es bildet trikline Prismen vom Schmp. 36—37°, dem Siedep. 284—286°. Ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig.

Imid, $C_6H_4 \begin{cases} CH(CH_3)CO \\ \qquad\quad | \\ CO \quad\;\; NH \end{cases}$, entsteht beim Erwärmen des Nitrils mit Vitriolöl auf 120 - 130°. — Es bildet glänzende, kleine Säulen (aus Alkohol) vom Schmp. 145°, ist unzersetzt destillirbar, löslich in Natronlauge und giebt

---

37) REIMER, Ber. 14, pag. 1802. 38) ROSER, Ber. 15, pag. 2347. 39) REIMER. Ber. 13, pag. 747. 40) GRÄBE, Ber. 8, pag. 1055. 41) WISLICENUS, Ber. 17, pag. 2181. 42) HASSELBACH, Ann. Chem. 243, pag. 254. 43) DOBREW, Ann. Chem. 239, pag. 66. 44) GRÄBE u. JUILLARD, Ann Chem. 242, pag. 253. 45) HAISS, Ber. 15, pag. 1481. 46) GABRIEL u. MICHAEL, Ber. 10, pag. 2208. 47) BAMBERGER u. HOOKER, Ann. Chem. 229, pag. 161. 48) HEMILIAN, Ber. 16, pag. 2375. 49) HEMILIAN, Ber. 19, pag. 3008. 50) SYMONS u. ZINCKE, Ann. Chem. 171. pag. 124. 51) JACOBSEN, Ber. 22, pag. 1216. 52) GABRIEL u. MICHAEL, Ber. 10, pag. 1558. 53) GABRIEL u. MICHAEL, Ber. 10, pag. 2204. 54) WISLICENUS, Ann. Chem. 242, pag. 40. 55) BAMBERGER u. MÜLLER, Ber. 21, pag. 1121. 56) LÖW, Ann. Chem. 231, pag. 369. 57) CURTIUS u. BUCHNER, Ber. 18, pag. 2374. 58) VOHL, Jahresber. 1853, pag. 516. 59) SARDO, Gazz. chim. ital. 14, pag. 133. 60) HLASIWETZ, Ann. Chem. 119, pag. 267; s. a. Ann. Chem. 112, pag. 183. 61) STAHLSCHMIDT, Ann. Chem. 187, pag. 177. 62) STAHLSCHMIDT, Ann. Chem. 195, pag. 369. 63) OLIVERI, Gazz. chim. ital. 1887, pag. 570; Ber. 21, pag. 534 Ref. 64) GINSBERG, Ber. 23, pag. 323. 65) EGGER, Ber. 12, pag. 1068. 66) GOLDSCHMIDT, Ber. 11, pag. 850. 67) LIEBIG, Ann. Chem. 62, pag. 317. 68) GREGORY, Ann. Chem. 64, pag. 106. 69) SCHLOSSBERGER, Ann. Chem. 66, pag. 82. 70) LIMPRICHT, Ann. Chem. 133, pag. 301.

beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 200° Methylchloroxyisochinolin und Methyldichlorisochinolin (19).

Dimethylhomophtalsäure, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$, entsteht durch Auflösen ihres Anhydrids in kochender Natronlauge und Fällen der Lösung mit Salzsäure (20). — Glasglänzende Nadeln, die bei raschem Erhitzen unter Uebergang in Anhydrid bei ca. 123° schmelzen. Löslich in Aether, Chloroform und warmem Wasser.

Salze. Kaliumsalz, $K_2 \cdot C_{11}H_{10}O_4 + H_2O$, bildet Blättchen.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{11}H_{10}O_4$, ist ein krystallinischer Niederschlag.

Anhydrid, $C_{11}H_{10}O_3$, entsteht beim Erhitzen des Imids und Methylimids mit 4 Thln. rauchender Salzsäure auf 210—220° (20, 21). — Es bildet Krystalle aus Alkohol). Schmp. 82·5—83°; Siedep. 311—312°. Löst sich langsam unter Aufnahme von Wasser (s. o.) in Alkalien. Beim Glühen mit Natronkalk zerfällt es in Kohlendioxyd und Isopropylbenzol.

Imid, $C_{11}H_{11}NO_2 = C_6H_4\begin{cases} C(CH_3)_2 \cdot CO \\ \quad | \\ CO \text{———} NH \end{cases}$, wird dargestellt, indem man 48 Grm. Homophtalimid mit 50 Cbcm. Wasser und 35 Grm. Kali in 200 Cbcm. Alkohol erwärmt, darauf allmählich 87 Grm. Jodmethyl zugiebt und nach einstündigem Stehen ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt (20, 21). — Flache Nadeln (aus verdünnter Essigsäure), die bei 119—120° schmelzen und unter 770 Millim. Druck bei 318·5° destilliren. Leicht löslich in Natronlauge. Salzsäure spaltet bei 240° in Ammoniak und Dimethylhomophtalsäureanhydrid. Phosphoroxychlorid erzeugt bei 200° Dichloräthylisochinolin.

Methylimid, $C_6H_4\begin{cases} C(CH_3)_2CO \\ \quad | \\ CO \text{——} N(CH_3) \end{cases}$, entsteht aus dem vorigen oder auch aus Homophtalimid durch Behandeln mit Kali, Jodmethyl und Methylalkohol. — Es bildet lange Nadeln (aus Wasser). Schmp. 102—103°, Siedep. 294·5° unter 770 Millim. Druck. Sublimirt langsam bei 100°. Unlöslich in Alkalien. Rauchende Salzsäure spaltet bei 230° in Methylamin und Dimethylhomophtalimid.

α-Aethyl-o-Homophtalsäure, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_2H_5)COOH$.

Nitril, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_2H_5)CN$, entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl und Natriumäthylat auf Homophalonitril. — Es bildet kurze, derbe Prismen, die bei 39—40° schmelzen und bei 293—295° destilliren.

Imid, $C_{11}H_{11}NO_2$, entsteht durch Erwärmen des vorigen Nitril mit Vitriolöl auf dem Wasserbade (19).

Diäthylhomophtalimid, $C_6H_4\begin{cases} C(C_2H_5)_2 \\ CONH \end{cases}CO$, entsteht aus Homophtalimid, Jodäthyl und Natriumäthylat (22) in in Alkalien löslichen Blättchen (aus Alkohol) vom Schmp. 144°.

Triäthylhomophtalimid, $C_6H_4\begin{cases} C(C_2H_5)_2 \\ CON(C_2H_5) \end{cases}CO$, aus dem vorigen oder aus Homoäthylphtalimid, $C_6H_4\begin{cases} CH_2CO \\ \quad | \\ CO \;\; NC_2H_5 \end{cases}$, mit alkoholischem Kali und Jodäthyl bereitet, ist krystallinisch, schmilzt bei 50° und destillirt zwischen 308 bis 309°. Unlöslich in Kalilauge.

Dibenzylhomophtalimid, $C_6H_4\begin{cases} C(C_7H_7)_2 \\ CO \cdot NH \end{cases}CO$ (22); gelbe Blättchen vom Schmp. 174°.

Dibenzylhomophtalsäureanhydrid, $C_{22}H_{18}O_3$, aus dem vorigen durch rauchende Salzsäure bei 240°; Schmp. 191°.

Triphenylhomophtalimid, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(C_7H_7)_2\\CON(C_7H_7)\end{smallmatrix}>CO$ (22); Schmp. 109°.

α-Cumidinsäure, $(\overset{4}{C}H_3)(\overset{6}{C}H_3)\cdot C_6H_2<\begin{smallmatrix}COOH\,(1)\\COOH\,(3)\end{smallmatrix}$, entsteht als Diäthylester aus Dibrom-m-Xylol, Chlorameisensäureester, Natriumamalgam und Aether bei 110°, sowie, neben β-Cumidinsäure, bei der Oxydation von s-Tetramethylbenzol mit verdünnter Salpetersäure und darauf mit Kaliumpermanganat (23).

Sie bildet kleine Nadeln (aus heissem Wasser), schmilzt oberhalb 320° und sublimirt in Blättchen. Wenig löslich in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol. Beim Glühen des Baryumsalzes mit Kalk entsteht m-Xylol.

Baryumsalz, $Ba\cdot C_{10}H_8O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, ist leicht löslich in Wasser.

Dimethylester, $C_{10}H_8O_4(CH_3)_2$, bildet lange verfilzte Nadeln oder dünne Tafeln (aus Methylalkohol) vom Schmp. 76°.

β-Cumidinsäure, $(\overset{2}{C}H_3)(\overset{5}{C}H_3)C_6H_2<\begin{smallmatrix}COOH(1)\\COOH(4)\end{smallmatrix}$, bildet mikroskopische Prismen (aus Alkohol); sublimirt, ohne zu schmelzen, in Blättchen. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol. Beim Glühen des Baryumsalzes mit Kalk entsteht p-Xylol.

Baryumsalz, $Ba\cdot C_{10}H_8O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche Tafeln.

Dimethylester, $C_{10}H_8O_4(CH_3)_2$, bildet lange, glänzende, flache Nadeln (aus Methylalkohol). Schmp. 114°; Siedep. 297°.

o-Phenylendiessigsäure, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{smallmatrix}$, entsteht aus ihrem Nitril durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure. — Feine Nadeln vom Schmp. 150°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, sowie in Alkohol und Aether (24).

Silbersalz, $Ag_2\cdot C_{10}H_8O_4$, ist ein unlöslicher Niederschlag.

Nitril, $C_6H_4(CH_2CN)_2$, entsteht bei mehrstündigem Stehen von ω_2-Dibrom-o-Xylol mit Cyankalium in verdünntem Alkohol. — Krystalle vom Schmp. 59 bis 60°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether; etwas flüchtig mit Wasserdämpfen.

m-Phenylendiessigsäure, $C_6H_4(CH_2COOH)_2$, entsteht durch Verseifen ihres Nitrils mit alkoholischem Kali (25). — Nadeln (aus Wasser). Schmp. 170°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, wenig in Chloroform und Ligroïn. Destillirt unter geringer Zersetzung.

Silbersalz, $Ag_2\cdot C_{10}H_8O_4$, ist amorph.

Nitril, $C_6H_4(CH_2CN)_2$, entsteht beim Kochen von ω_2-Dibrom-m-Xylol mit alkoholischem Cyankalium (25). — Krystallinisch. Schmp. 28—29°; siedet unter Zersetzvng bei 305—310° unter 300 Millim. Druck. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Ligroïn.

p-Phenylendiessigsäure, $C_6H_4(CH_2CO_2H)_2$, bildet lange, flache Nadeln (aus siedendem Wasser). Schm. 236°, 244°, 240—241° (25). — Schwer löslich in kaltem Wasser, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Salze. Silbersalz, $Ag_2\cdot C_{10}H_8O_4$, ist ein Krystallpulver.

Baryumsalz, $Ba\cdot C_{10}H_8O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche Nadeln.

Calciumsalz, $Ca\cdot C_{10}H_8O_4 + 2H_2O$ (aus Wasser), bildet dünne Blättchen; $+ 3H_2O$ (aus wässriger Lösung durch Alkohol gefällt) bildet Nadeln.

Zinksalz, $Zn \cdot C_{10}H_8O_4$; amorph.

Kupfersalz, $Cu \cdot C_{10}H_8O_4$, ist ein grünes Krystallpulver.

Dimethylester, $C_{10}H_8O_4(CH_3)_2$, bildet Blättchen vom Schmelzpunkt 56·5—57°.

Diäthylester, $C_{10}H_8O_4(C_2H_5)_2$. Schmp. 57·5—58°.

Chlorid, $C_{10}H_8O_2Cl_2$. Oel.

Amid, $C_{10}H_8O_2(NH_2)_2$, bildet kleine Blättchen und Nadeln, die oberhalb 290° schmelzen.

Nitril, $C_{10}H_8N_2 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2CN \\ \diagdown CH_2CN\end{matrix}$, entsteht beim Kochen von ω_2-Dibrom-p-Xylol (26) oder ω_2-Dichlor-p-Xylol (27) mit alkoholischem Cyankalium. — Feine Nadeln (aus Wasser); lange, dreiseitige Prismen (aus Aether). Schmp. 98°; 96° (25). Etwas löslich in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol, Chloroform und Aether. Concentrirte Salzsäure verseift zu p-Phenylendiessigsäure, während alkoholisches Kali zunächst das Amid dieser Säure erzeugt. Beim Erwärmen mit alkoholischem Schwefelammonium auf 100° entsteht das

Thioamid, $C_6H_4(CH_2 \cdot CSNH_2)_2$, kleine, gelbliche Krystalle (aus Essigsäure) vom Schmp. 205—206°, die beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in Ammoniak, Schwefelwasserstoff und p-Phenylendiessigsäure zerfallen.

o-Phenylendipropionsäure, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2 \cdot CH_2COOH \\ \diagdown CH_2CH_2 \cdot COOH\end{matrix}$, entsteht bei mehrstündigem Kochen von o Xylylendimalonsäureester mit überschüssigem, concentrirtem, alkoholischem Kali (29), sowie beim Behandeln von o-Phenylendiakrylsäure mit Natriumamalgam (29). — Sie bildet mikroskopische Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 160—162°.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{12}H_{12}O_4$.

Tetrabrom-o-Phenyldipropionsäure, $C_6H_4(CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H)_2$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf o-Phenylendiakrylsäure. — Pulver. Schwer löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn (30).

m-Phenylendipropionsäure, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2CH_2COOH \\ \diagdown CH_2CH_2COOH\end{matrix}$, entsteht beim Erhitzen von m-Xylylendimalonsäure (28). — Sie bildet glänzende Tafeln (aus Wasser) vom Schmp. 146—147°; destillirt nicht unzersetzt. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{12}H_{12}O_4$, ist amorph.

Dimethylester, $(CH_3)_2C_{12}H_{12}O_4$, aus dem Silbersalz und Jodmethyl, bildet Blättchen (aus wässrigem Methylalkohol) vom Schmp. 51°.

Diäthylester, $C_{12}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$, ist flüssig; Siedep. 247—250° unter 60 Millim. Druck.

p-Phenylendipropionsäure, $C_6H_4(CH_2CH_2COOH)_2$, entsteht beim Erhitzen von p-Xylylendimalonsäure, $C_6H_4[CH_2CH(COOH)_2]_2$, mit 3 Thln. Wasser auf 120—180° (28). — Sie bildet Warzen (aus Methylalkohol) vom Schmp. 223 bis 224°; destillirt unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{12}H_{12}O_4$, ist amorph.

Dimethylester, $(CH_3)_2 \cdot C_{12}H_{12}O_4$, aus dem Silbersalz und Jodmethyl, bildet glänzende Tafeln (aus Methylalkohol) vom Schmp. 115°.

p-Phenylentetrabromdipropionsäure, $C_6H_4(CHBr \cdot CHBr \cdot COOH)_2$, entsteht durch Erwärmen von p-Phenylendiakrylsäure mit Brom (31). — Krystalle.

o-Phenylendiakrylsäure, $C_6H_4(CH:CH \cdot COOH)_2$, entsteht bei vierstündigem Erhitzen von o-Xylylendimalonsäureester mit alkoholischem Kali (29). Schmilzt oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, etwas leichter in Wasser und Aceton. Nimmt 4 Atome Brom auf. Natriumamalgam reducirt zu o-Phenylendipropionsäure.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{12}H_8O_4$, ist amorph.

p-Phenylendiakrylsäure, $C_6H_4(CH:CHCOOH)_2$, entsteht als Monoäthylester bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Thl. p-Aldehydozimmtsäureäthylester mit 1 Thl. Natriumacetat und 2 Thln. Acetanhydrid auf 160° (31). — Schmilzt nicht bis 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{10}H_8O_4$.

Monoäthylester, $C_2H_5 \cdot C_{10}H_9O_4$, bildet bei 200° schmelzende Krystalle.

Phenylbutindicarbonsäure, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(COOH)_2$, entsteht bei 6stündigem Erhitzen von 1 Thl. Zimmtaldehyd mit 1 Thln. Malonsäure und 1 Thl. Eisessig (32). — Sie bildet Nadeln, die unter Abspaltung von Kohlendioxyd bei 208° schmelzen. Zerfällt bei 210° in Kohlensäure und Cinnamenylakrylsäure, $C_{11}H_{10}O_2$.

Hydrindonaphtendicarbonsäure, $C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}C(CO_2H)_2$, entsteht als Diäthylester durch Reaction zwischen ω_2-Dibrom-o-Xylol, Malonsäurediäthylester und Natriumäthylat (33). — Rhombische Blätter vom Schmp. 199°.

Diphenyldicarbonsäure, $C_{12}H_8(COOH)_2$, entsteht bei der Oxydation von p-Ditolyl mit Chromsäure und Essigsäure (34); das Nitril derselben entsteht bei der Destillation von diphenyldisulfonsaurem Alkali mit Cyankalium (35). — Amorphes Pulver. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in Kohlendioxyd und Diphenyl.

Salze. Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{14}H_8O_4$, ist ein körniger Niederschlag.

Baryumsalz, $Ba \cdot C_{14}H_8O_4$.

Calciumsalz, $Ca \cdot C_{14}H_8O_4$.

Diäthylester, $(C_2H_5)_2C_{14}H_8O_4$, bildet platte Prismen vom Schmp. 112°; ist wenig löslich in kaltem Alkohol.

Nitril, $C_{12}H_8(CN)_2$, bildet dünne Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 234°, sublimirt in Blättchen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Wird von alkoholischem Kali nur langsam verseift; dabei scheidet sich zunächst unlösliches Amid, $C_{12}H_8(CONH_2)_2$, ab.

α-Dibenzyldicarbonsäure, $\begin{matrix} C_6N_5 \cdot CH \cdot COOH \\ | \quad\quad | \\ C_6H_5 \;\; CHCOOH \end{matrix} + H_2O$, entsteht beim Erhitzen von Phenylbromessigsäure mit alkoholischem Cyankalium (36), sowie beim Behandeln von Stilbendicarbonsäureanhydrid mit Natriumamalgam (37). — Sie bildet dicke Prismen (aus Wasser); feine Nadeln (aus verdünnter Essigsäure); grosse, rautenförmige Tafeln (aus Benzol oder Aether). Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 183°, wird dann sogleich wieder fest und schmilzt dann unter Anhydridbildung bei 220°. Geht beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in β-Dibenzyldicarbonsäure über. Beim Glühen mit Kalk entstehen Kohlendioxyd, Dibenzyl und Stilben; mit Chromsäure und Essigsäure entstehen Benzoësäure und eine in Wasser unlösliche Säure.

Die Alkalisalze der α-Dibenzyldicarbonsäure sind in kaltem Wasser wenig löslich; das Baryum-, Calcium- und Zinksalz sind wenig lösliche, krystallinische Niederschläge.

Monoäthylester, $C_{16}H_{13}O_4(C_2H_5)$, bildet Krystalle vom Schmp. 140°.

Diäthylester, $C_{16}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$, stellt silberglänzende Nadeln vom Schmp. 84—85° dar.

Anhydrid, $C_{16}H_{12}O_3$, entsteht sowohl beim Schmelzen der α- wie der β-Dibenzyldicarbonsäure. Es stellt eine amorphe, gelbliche, tiefgrün fluorescirende Masse dar, die sich leicht in Chloroform löst und beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallinisch zurückbleibt. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Löst sich in Wasser langsam zu Dibenzyldicarbonsäure.

Dinitrodibenzyldicarbonsäure, $C_{16}H_{12}(NO_2)_2O_4 + H_2O$, entsteht beim Auflösen von Dibenzyldicarbonsäure in kalter, rauchender Salpetersäure. — Amorphe, spröde Masse. Sie schmilzt allmählich über 100°, wird bei 150° fest und schmilzt zum zweiten Male bei 226°. Löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und fällt beim Erkalten ölig aus; wird von Alkohol und Essigsäure leicht aufgenommen. Chromsäure und Eisessig oxydiren zu p-Nitrobenzoësäure (und einer zweiten Säure).

β-Dibenzyldicarbonsäure, $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C(CO_2H)_2 \\ | \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}$ (38), entsteht neben der α-Säure beim Behandeln von Stilbendicarbonsäureanhydrid mit Natriumamalgam (cf. α-Säure) (37). — Sie bildet kleine Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 229°, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Eisessig, leichter in Alkohol. Wandelt sich beim Erhitzen mit überschüssigem Barytwasser in die α-Säure um; bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig entsteht nur Benzoësäure. Beim Glühen mit Kalk entsteht Kohlendioxyd, Stilben und Dibenzyl.

Kalium-, Ammonium-, Baryum- und Calcium-Salz sind in Wasser leicht löslich.

Diäthylester, $C_{16}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$, bildet kleine, glanzlose Nadeln vom Schmp. 136°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Dicyandibenzyl, $\begin{matrix} C_6H_5CHCN \\ | \\ C_6H_5CHCN \end{matrix}$, entsteht beim Behandeln von Dicyanstilben mit Zink und Salzsäure oder mit Natriumamalgam (39) sowie Phenylbromacetonitril mit alkoholischem Kali (37). — Kleine Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 218°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol. Wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° zu β-Dibenzyldicarbonsäure verseift und durch anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali zersetzt.

Dinitrodibenzyldicarbonsäure, $C_{16}H_{12}(NO_2)_2O_4$. Schmp. 242°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Chromsäure und Eisessig oxydiren zu p-Nitrobenzoësäure.

Diamidodibenzyldicarbonsäure(?), $C_{16}H_{12}(NH_2)_2O_4$, entsteht beim Kochen von Dinitrostilbendicarbonsäureanhydrid mit Zinnchlorür (37). — Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 280°. Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln, löslich in Alkalien und Mineralsäuren.

Dibenzyldicarbonid, $C_{16}H_{10}O_2$, entsteht beim Erhitzen der α- wie der β-Säure mit Vitriolöl (37). Glänzende, zugespitzte Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 202°; unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol.

Dibenzyldi-o-Carbonsäure, $COOH\cdot C_6H_4CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot COOH$, entsteht beim Erhitzen von Diphtalyl mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (40); in derselben Weise ferner aus Hydroxydiphtalylsäureanhydrid (41, 42), Diphtalylsäure (43) und Stilbendicarbonsäure (42).

Sie bildet mikroskopische Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 185—186° (42); 229° (43); liefert bei der Destillation mit Natronkalk Stilben und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Diphtalylsäure.

Salze. (43). Ammoniumsalz, $(NH_4)_2C_{16}H_{12}O_4$ (bei 100°) ist in Wasser sehr leicht löslich.

Baryumsalz, $Ba\cdot C_{16}H_{12}O_4$.

Calciumsalz, $Ca\cdot C_{16}H_{12}O_4$ (bei 100°), wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in kleinen Nadeln gefällt.

Zinksalz, $Zn\cdot C_{16}H_{12}O_4 + ZnO$ (bei 100°), ist ein gelatinöser Niederschlag.

Bleisalz, $Pb\cdot C_{16}H_{12}O_4 + PbO$.

Kupfersalz, $Cu\cdot C_{16}H_{12}O_4 + CuO$, ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser.

Silbersalz, $Ag_2\cdot C_{16}H_{12}O_4$.

Dimethylester, $(CH_3)_2C_{16}H_{12}O_4$. Schmp. 100—101°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Diäthylester, $(C_2H_5)_2\cdot C_{16}H_{12}O_4$, bildet Prismen oder Nadeln (aus Amylalkohol) vom Schmp. 69—71°. Giebt beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung den

Aminsäureester, $NH_2CO\cdot C_{14}H_{12}\cdot CO_2C_2H_5$, in glänzenden Krystallen vom Schmp. 65—68°.

Dinitrodibenzyldi-o-carbonsäure, $C_2H_4[C_6H_3(NO_2)COOH]_2$, entsteht beim Erwärmen der Säure mit viel rauchender Salpetersäure. — Sie bildet mikroskopische Krystalle (aus Alhohol); zersetzt sich beim Schmelzen. Kaliumpermanganat oxydirt zu Nitrophtalsäure.

Calciumsalz, $Ca.C_{16}H_{10}N_2O_8$.

Aethylester, $(C_2H_5)C_{16}H_{11}N_2O_8$, aus der absolut-alkoholischen Lösung der Säure und Chlorwasserstoff bereitet, schmilzt bei 60°.

o-Diphenylenmethandicarbonsäure, $CH_2(C_6H_4COOH)_2$, entsteht bei 7—8 stündigem Erhitzen auf 170—180° von 11 Grm. o-Benzhydrolcarbonsäure-Anhydrid mit 5—6 Cbcm. 50 proc. Jodwasserstoffsäure und 0·9 Grm. rothem Phosphor, sowie, in kleiner Menge, aus o-Benzophenondicarbonsäure, $CO(C_6H_4COOH)_2$, und Jodwasserstoffsäure (44). — Krystalle (aus Alkohol) vom Schmp. 254·5°. Kaum löslich in Wasser, wenig in Chloroform; geht beim Sublimiren (280°) zum Theil. in Anthrachinon über. Alkalische Permanganatlösung oxydirt zu o-Benzophenondicarbonsäure. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 100° entsteht Anthranolcarbonsäure, $C_{15}H_{10}O_3$, bei 200° dagegen eine Anthrachinonsulfonsäure, welche beim Schmelzen mit Natron Alizarin liefert.

Salze. Baryumsalz, $Ba\cdot C_{15}H_{10}O_4 + 6H_2O$, bildet Krystalle. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 4·7 Thle. wasserhaltiges Salz.

Dimethylester, $(CH_3)_2\cdot C_{15}H_{10}O_4$, entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure. — Schmp. 43—44°. Sehr löslich in Alkohol.

Diphenyläthandicarbonsäure, $C_{14}H_{12}(COOH)_2$, entsteht beim Erhitzen von Diphenyläthantricarbonsäure auf 280° (45). — Nadeln vom Schmelzpunkt 275°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Zerfällt beim Glühen mit Natronkalk in Kohlendioxyd und α-Diphenyläthan.

o-Aethylenbenzylcarbonsäure, $COOH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot COOH$, entsteht beim Erhitzen von o-Aethylenbenzoylcarbonsäure, $C_{18}H_{14}O_6$, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (46).

Sie bildet kleine Krystallwarzen vom Schmp. 196—198°; ist unlöslich in Wasser, etwas löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol.

Silbersalz, $Ag_2\cdot C_{18}H_{16}O_4$.

Fluorendicarbonsäure, $C_{14}H_8O_4$, entsteht beim Behandeln einer schwach alkalischen Lösung von Diphenylenketondicarbonsäure mit Natriumamalgam. — Krystallpulver (aus Eisessig). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in

Eisessig. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in Kohlendioxyd und Fluoren, $C_{13}H_{10}$ (47).

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{15}H_8O_4$.

Triphenylmethandicarbonsäure, $(C_6H_5)_2CHC_6H_3(COOH)_2$, entsteht bei anhaltendem Kochen einer Lösung des Anhydrids von Oxytriphenylmethandicarbonsäure mit Zinkstaub (48). — Feine Nadeln (aus Eisessig) vom Schmelzpunkt 278—80°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Löst sich in Vitriolöl mit grüngelber Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung smaragdgrün, indigblau, violett, schliesslich purpurroth. Zerfällt beim Glühen mit Baryt in Kohlendioxyd und Triphenylmethan. Wird von alkalischer Permanganatlösung zu Oxytriphenylmethandicarbonsäure oxydirt.

Salze. Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{21}H_{14}O_4$, ist amorph.

Baryumsalz, $Ba \cdot C_{21}H_{14}O_4 + 5H_2O$, bildet feine, seideglänzende Nadeln.

Triphenylmethandicarbonsäure, $(C_6H_5)_2\overset{4}{C}H \cdot C_6H_3C\overset{3}{O}OHC\overset{1}{O}OH$, entsteht beim Kochen von Triphenylcarbinoldicarbonsäureanhydrid, $C_{21}H_{14}O_4$, mit Natronlauge und Zinkstaub (49). — Feine, glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 278°. Sublimirbar. Beim Glühen mit Baryt entsteht Kohlendioxyd und Triphenylmethan. Permanganat verwandelt sie wieder in Triphenylcarbinoldicarbonsäureanhydrid.

Salze. Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{21}H_{14}O_4$

Calciumsalz, $Ca \cdot C_{21}H_{14}O_4 + 2H_2O$.

Säure, $C_6H_4\left(CH{<}{C_6H_5 \atop CO_2H}\right)_2$, entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Phenylbromessigsäure mit Zinkstaub und Benzol. — Schmp. 110° (50).

Prehnitoldicarbonsäure, $C_6(\overset{1,2,3,4}{CH_3})_4(\overset{5,6}{COOH})_2$, entsteht bei der Oxydation von Hexamethylbenzol mit verdünnter Salpetersäure (51). — Kleine Nadeln (aus heissem Wasser); derbe Prismen (aus Alkohol). Schmp. 249°; destillirbar; flüchtig mit Wasserdämpfen. Liefert bei der Destillation mit Kalk Prehnitol.

Baryumsalz, $C_6(CH_3)_4(CO_2)_2Ba + 2H_2O$, ist leicht löslich.

o-Zimmtcarbonsäure, $COOH \cdot C_6H_4CH{:}CH \cdot COOH$, entsteht beim Abdampfen von Benzhydrylessigcarbonsäureanhydrid, $C_{10}H_{10}O_5$, mit Kalilauge, sowie bei starkem Trocknen der Salze der Benzhydrylessigcarbonsäure (52). — Feine Nadeln (aus Wasser), die bei 173—175° schmelzen und dabei in das isomere Anhydrid der Benzhydrylessigcarbonsäure übergehen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{10}H_6O_4$.

Bleisalz, $Pb \cdot C_{10}H_6O_4$.

o-Hydrozimmtcarbonsäure, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht durch Reduction der vorigen Säure mittelst Natriumamalgam (53); beim Erhitzen von Benzylmalon-o-Carbonsäure auf 190° (54); sowie durch Oxydation von Tetrahydro-β-Naphtylamin (55). — Lange Nadeln vom Schmp. 165—166°.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{10}H_8O_4$; mikroskopische Nadeln (aus Wasser, worin es schwer löslich ist).

Dibromhydrozimmtcarbonsäure, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH$, aus Zimmtcarbonsäure und Brom, bildet flache Nadeln, die bei 212—213° unter Zersetzung schmelzen.

p-Zimmtcarbonsäure, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot COOH$, entsteht durch Verseifen des Aethylesters mit Natron. — Unschmelzbares Pulver; sublimirt

krystallinisch; löst sich etwas in siedendem Eisessig und scheidet sich daraus in Schuppen aus. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (56).

Silbersalz, $Ag_2\cdot C_{10}H_6O_4$.

Monoäthylester, $C_{10}H_7O_4(C_2H_5)$, entsteht bei 10 stündigem Erhitzen von Terephtalaldehydsäureester mit Natriumacetat und Acetanhydrid auf 160°. — Flache Prismen (aus Aether) vom Schmp. 220°.

Dibromhydrozimmt-p-carbonsäure, $COOH\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBrCOOH$, entsteht aus der vorigen Säure durch Erhitzen mit Brom und etwas Wasser auf 100°. — Krystalle (aus Methylalkohol). Schwer löslich in Aether.

m-Nitrozimmt-p-carbonsäure, $COOH\cdot C_6H_3\cdot(NO_2)CH:CH\cdot COOH$, wird erhalten durch Nitriren der p-Säure mit Salpeterschwefelsäure. — Tafeln (aus Wasser). Verbindet sich bei 100° mit Brom zum Dibromid, $C_{10}H_7Br_2NO_6$, das sich bei 220° zersetzt und mit concentrirter Natronlauge p-Nitrophenylpropiolcarbonsäure liefert (56).

Stilbendi-o-carbonsäure, $COOH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot COOH$, entsteht bei 4 stündigem Erhitzen von Hydrodiphtallaktonsäure, $COOH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot \overbrace{CH\cdot C_6H_4\cdot CO}^{O}$, mit 2—3 Thln. Cyankalium auf 215°. — Mikroskopische Nadeln (aus 80 proc. Essigsäure), die bei raschem Erhitzen bei 263—264° schmelzen. Bei langsamem Erhitzen beginnt schon bei 250° die Verflüssigung und Uebergang in die isomere Hydrodiphtallaktonsäure. Concentrirte Jodwasserstoffsäure erzeugt bei 160° Dibenzyldi-o-carbonsäure (42).

Aethylester, $C_{16}H_{10}O_4(C_2H_5)_2$, bildet Nädelchen vom Schmp. 79—80°. Sehr leicht löslich in Aether, etwas schwerer in Alkohol.

Benzaldibenzoylessigsäure, $C_{25}H_{20}O_6 = C_6H_5\cdot CH\left(CH\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COC_6H_5\end{matrix}\right)_2$, bildet lange, schmale Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 130°. Leicht löslich in Aether und heissem Alkohol (57).

Dimethylester, $C_{25}H_{18}O_6(CH_3)_2$, entsteht durch Eintröpfeln von Diazoessigsäuremethylester in auf 160—170° erhitzten Benzaldehyd. — Prismen vom Schmp. 113°. Sehr beständig gegen wässrige Alkalien, wird durch Natriumäthylat leicht verseift. Löst sich in Vitriolöl in der Kälte mit rosenrother, in der Wärme mit dunkelbrauner Farbe.

Diäthylester, $C_{25}H_{18}O_6(C_2H_5)_2$, bildet Tafeln (aus Aether) vom Schmelzpunkt 103°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Natriumsalz, $Na_2\cdot C_{29}H_{26}O_6$, entsteht beim Versetzen einer ätherischen Lösung des Esters mit Natriumäthylat. Nadeln.

Limettsäure, $C_{11}H_8O_6$, entsteht bei der Oxydation des Oeles von *Citrus limetta* oder von Rosmarinöl mit Chromsäuregemisch. — Unzersetzt flüchtige, krystallinische Säure, die wenig in Wasser löslich ist (58).

Silbersalz, $Ag_2\cdot C_{11}H_6O_6$, ist ein schwer löslicher Niederschlag.

Catalpinsäure, $C_{14}H_{14}O_6$, findet sich in den unreifen Früchten von *Bignonia catalpa* (59). Krystalle vom Schmp. 205—207°. Wenig löslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, löslich in Alkohol und sehr leicht in Aether.

Silbersalz, $Ag_2C_{14}H_{12}O_6$.

Baryumsalz, $Ba\cdot C_{14}H_{12}O_6 + H_2O$, bildet glänzende Blättchen, die sich beim Kochen mit Wasser zersetzen.

Guajakharzsäure, $C_{20}H_{26}O_4$, findet sich im Guajakharze. — Sie bildet Nadeln (aus Essigsäure), die unter Verlust von $1H_2O$ bei 75—80° schmelzent. Die alkoholische Lösung ist linksdrehend, sie giebt mit Eisenchlorid eine intensiv

grasgrüne Färbung. Bei der trocknen Destillation entsteht Guajakol und Pyroguajacin, $C_{19}H_{22}O_3$, sublimare Blättchen vom Schmp. 183°. Die Säure bildet mit Acetylchlorid ein Acetylderivat und mit Brom in Schwefelkohlenstoff das in Nädelchen krystallisirende Tetrabromderivat, $C_{20}H_{22}Br_4O_4$ (60). Beim Schmelzen mit Kali entsteht Protocatechusäure.

Salze. Natriumsalz, $Na_2 \cdot C_{20}H_{24}O_4 + 2H_2O$, bildet Blättchen; aus der Lösung desselben in kochendem, wässrigen Alkohol krystallisirt das saure Salz, $Na \cdot C_{20}H_{25}O_4 + H_2O$, in Blättchen.

Kaliumsalz, $K_2 \cdot C_{20}H_{24}O_4 + 2H_2O$; Schuppen.

Saures Kaliumsalz, $K \cdot C_{20}H_{25}O_4 + H_2O$.

Baryumsalz, $Ba \cdot C_{20}H_{24}O_4$; amorph.

Bleisalz, $Pb \cdot C_{20}H_{24}O_4$, amorph.

Gurjunsäure, $C_{22}H_{34}O_4$, findet sich im Gurjunbalsam. — Krümliche Massen, die bei 220° schmelzen und bei 260° destilliren.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{22}H_{32}O_4$.

Polyporsäure, $C_{18}H_{14}O_4$, findet sich in Pilzen und Schwämmen der Familie Polyporus, die auf der Rinde kranker oder abgestorbener Eichen wachsen. — Sie bildet kleine, rhombische, schellakfarbige Tafeln (aus Alkohol) (61), die etwas über 300° schmelzen. Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, sehr wenig löslich in Chloroform und kochendem Alkohol. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in Blättchen. Löst sich in Alkalien mit tief purpurvioletter Farbe. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Hydropolyporsäure und eine Säure, $C_{20}H_{18}O_2$ (Schmp. 156°). Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Benzol.

Salze. Ammoniumsalz, $(NH_4)_2C_{18}H_{12}O_4 + 2H_2O$, bildet tief dunkelviolette, monokline Krystalle. Verliert beim Liegen an der Luft langsam, bei 100° rasch alles Ammoniak.

Natriumsalz, $Na_2 \cdot C_{18}H_{12}O_4 + 2H_2O$, bildet violette Nadeln, die in Wasser leicht, in concentrirter Natronlauge nicht löslich sind.

Kaliumsalz, $K_2 \cdot C_{18}H_{12}O_4 + 2H_2O$, bildet tiefpurpurviolette, monokline Nadeln.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{18}H_{12}O_4$, ist ein unlöslicher Niederschlag.

Baryumsalz, $Ba \cdot C_{18}H_{12}O_4 + 4H_2O$, bildet feine, pfirsichblüthfarbene Nadeln, die in heissem Wasser schwer löslich sind und bei längerem Kochen mit Wasser sich in dunkelviolette, monokline Oktaëder, $Ba \cdot C_{18}H_{12}O_4 + 2H_2O$, umwandeln.

Strontiumsalz, $Sr \cdot C_{18}H_{12}O_4 + H_2O$.

Calciumsalz, $Ca \cdot C_{18}H_{12}O_4 + 3H_2O$, bildet feine, hellviolette Nadeln, die beim Kochen in hellrothe, monokline Krystalle übergehen.

Magnesiumsalz, $Mg \cdot C_{18}H_{12}O_4 + 3H_2O$, bildet in Wasser unlösliche, hellviolette Nadeln.

Dimethylester, $C_{18}H_{12}O_4(CH_3)_2$, bildet morgenrothe, monokline Krystalle (aus Alkohol) vom Schmp. 187°.

Diäthylester, $C_{18}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$, bildet lange, gelbe Nadeln oder orangerothe Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 134°.

Diacetylpolyporsäure, $C_{18}H_{12}(C_2H_3O)_2O_4$, durch Erhitzen von Polyporsäure mit Acetanhydrid auf 150—170° dargestellt, bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 205°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Heisse, verdünnte Alkalien zerlegen sie in die Componenten.

Dinitropolyporsäure, $C_{18}H_{12}(NO_2)_2O_4$, entsteht beim Eintragen von Polyporsäure in concentrirte Salpetersäure (62). — Krystalle vom Schmp. 230°. Leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol.

Hydropolyporsäure, $C_{18}H_{18}O_4$ (s. o.), bildet (aus heissem Wasser) ein aus feinen Nadeln bestehendes sublimirbares Pulver (62), das bei 162—163° schmilzt. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Salze. Natriumsalz, $Na_2 \cdot C_{18}H_{16}O_4 + 4H_2O$, stellt lange Prismen dar.

Baryumsalz, $Ba \cdot C_{18}H_{16}O_4$, quadratische, in Wasser schwer lösliche Tafeln.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{18}H_{16}O_4$, ist ein krystallinischer Niederschlag.

Mangansalz, $Mn \cdot C_{18}H_{16}O_4 + 3H_2O$, ist ein krystallinischer, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag.

Tetrachlorhydropolyporsäure, $C_{18}H_{14}Cl_4O_4$, entsteht neben dem Chlorid, $C_{16}H_{12}Cl_4O_2$ (langen, goldgelben Nadeln vom Schmp. 109—110°), und einer öligen Substanz beim Eintragen von Kaliumchlorat in ein siedendes Gemisch von Polyporsäure und mässig verdünnter Salzsäure (62). — Feine, sublimirbare Nadeln vom Schmp. 108°.

Hydrabietinsäure, $C_{44}H_{68}O_5$, entsteht beim Behandeln einer warmen, alkoholischen Lösung von Abietinsäure mit Natriumamalgam (63). — Glänzende Blättchen, die bei 140° zu schmelzen beginnen, aber erst bei 160° verflüssigt sind. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Salze. Natriumsalz, $Na_2C_{44}H_{66}O_5 + 2H_2O$, bildet glänzende, leicht lösliche Nadeln. Das Calcium-, Blei- und Silbersalz sind amorph.

Quassiinsäure, $C_{30}H_{38}O_{10} + H_2O$ (63), wird durch Erhitzen von Quassiin mit Salzsäure (gleiche Theile rauchende Säure und Wasser) im Rohr auf 100° gewonnen. — Sie krystallisirt in kleinen, monoklinen Prismen, die bei 244 bis 245° unter Zersetzung schmelzen. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser von 23° lösen 0·0043 Thle. Säure. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme.

Salze. Baryumsalz, $C_{30}H_{36}O_{10}Ba + 7H_2O$.

Bleisalz, $C_{30}H_{36}O_{10}Pb + 6H_2O$.

Eisenoxydsalz, $(C_{30}H_{36}O_{10})_3Fe_2$.

Dioxim, $C_{28}H_{36}O_8(CNOH)_2$, wird erhalten, wenn man 10 Grm. Quassiin in Natriumcarbonat löst, eine Lösung von 6 Grm. Hydroxylaminchlorhydrat hinzufügt und den Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Es bildet dann gelbliche, rechtwinklige Prismen, die bei 228—230° unter Zersetzung schmelzen.

Aponsäure, $C_{14}H_{12}O_6$ (?) oder $C_{14}H_{10}O_6$(?), entsteht aus Isapiol, Braunstein und Schwefelsäure (64). — Sie bildet kleine, farblose Nadeln (aus viel kochendem Wasser), die bei 252° unter Zersetzung schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Benzol und Petroläther, schwer löslich in Aether, etwas leichter in heissem Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Beständig gegen Salpeter-Schwefelsäure, Phosphorchlorid, Chlor, Brom und Chromsäure.

Bilinsäure, $C_{16}H_{22}O_6$, entsteht bei mässiger Oxydation von Cholsäure (65). — Drusig gruppirte Nadeln, die bei raschem Erhitzen bei 190° schmelzen; bei langsamem Erhitzen bräunt sich die Säure bei 140° und schmilzt dann noch nicht bei 210°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht in Alkohol und Aether. Chromsäuregemisch oder Salpetersäure oxydiren zu Cholesterinsäure. Giebt mit Zucker und Schwefelsäure keine Gallenreaction.

Säure, $C_{10}H_{10}O_6$, entsteht neben Resorcin beim Schmelzen des in Alkohol löslichen Antheils eines Ammoniakgummiharzes aus Marocco mit Aetzkali (66). — Mikroskopische Krystalle, die unter Zersetzung bei 265° schmelzen.

Inosinsäure, $C_{10}H_{14}N_4O_{11}$, findet sich im Muskelfleisch; im Hühnerfleisch zu 0·11 § (67); sie findet sich nicht im Fleische von Tauben, Rochen (64), vom Kabeljau (68) und vom Menschen (69); dagegen in dem der Hornfische und zuweilen der Häringe (70). — Die Säure hinterbleibt beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung als Syrup, der beim Durchrühren mit Alkohol pulverig wird. Kaum löslich in

Alkohol, unlöslich in Aether; leicht löslich in Wasser und aus dieser Lösung durch Alkohol in Flocken fällbar.

Salze. Kaliumsalz, $K_2 \cdot C_{10}H_{12}N_4O_{11} + 7H_2O$, bildet in Alkohol unlösliche, lange, vierseitige Prismen.

Baryumsalz, $Ba \cdot C_{10}H_{12}N_4O_{11} + 6H_2O$, bildet längliche, vierseitige Prismen. 2·5 Thle. Salz lösen sich in 1000 Thln. Wasser von 16°. Leichter löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Kupfersalz ist ein unlösliches, hellblaues, amorphes Pulver.

Dreibasische Säuren der Fettreihe*).

Methenyltricarbonsäure, Formyltricarbonsäure, $CH(COOH)_3$, existirt nur als

Triäthylester, $CH(COO \cdot C_2H_5)_3$; derselbe entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und Chlorameisensäureester (1). — Er bildet lange Nadeln oder Prismen vom Schmp. 29° und dem Siedep. 253°; spec. Gew. = 1·10 bei 19°. Zerfällt durch Säuren und Alkalien sehr leicht in Kohlendioxyd, Alkohol und Malonsäure. Nimmt leicht Chlor auf unter Bildung von

Chlormethenyltricarbonsäureester, $CCl(COOC_2H_5)_3$ der bei 210° unter 140 Millim. Druck siedet (2, 3, 4).

Aethenyltricarbonsäure, $(COOH)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot (COOH)$, entsteht aus Cyanbernsteinsäureester durch Kochen mit Kali, sowie beim Behandeln von Acetylentetracarbonsäureester mit Kalilauge (5).

Sie bildet Prismen, die bei 159° unter Zerfall in Kohlendioxyd und Bernsteinsäure schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, wenig in siedendem Benzol. Liefert beim Erhitzen mit Brom im Einschmelzrohr Dibrombernsteinsäure (6).

Salze. Kaliumsalz bildet rhombische Tafeln.

Silbersalz, $Ag_3 \cdot C_5H_3O_6$ (7).

Calciumsalz, $Ca_3(C_5H_3O_6)_2$, ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Zinksalz, $Zn_3(C_5H_3O_6)_2$, bildet durchsichtige Krystalle, die in heissem Wasser schwerer löslich sind als in kaltem.

Triäthylester, $C_5H_3O_6(C_2H_5)_3$, entsteht aus Natriummalonsäureester und Chloressigsäureester (8). — Er ist flüssig; siedet unter geringer Zersetzung bei

*) 1) CONRAD u. GUTHZEIT, Ann. Chem. 214, pag. 32. 2) CONRAD, Ber. 14, pag. 618. 3) cf. PFANKUCH, Journ. pr. Chem. (2) 6, pag. 99; dagegen CLAUS, Ber. 9, pag. 225. 4) FRANCHIMONT u. E. A. KLOBBIE, Rec. trav. chim. 9, pag. 220. 5) BISCHOFF u. CONRAD, Ann. Chem. 214, pag 71. 6) MICHAEL, Amer. chem. Journ. 9, pag. 219. 7) BISCHOFF, Ber. 21, pag. 2112. 8) BISCHOFF, Ann. Chem. 214, pag. 38; cf. FULL, Ber. 12, pag. 752. 9) L. BARTHE, Compt. rend. 112, pag. 1013. 10) BISCHOFF u. RACH, Ber. 17, pag. 2783. 11) WALTZ, Ann. Chem. 214, pag. 58. 12) HJELT, Ber. 16, pag. 333 u. 2622. 13) POLKO, Ann. Chem. 242, pag. 113. 14) BARNSTEIN, Ann. Chem. 242, 126; cf. LEUCKART, Ber. 18, pag. 2359. 15) BISCHOFF u. TIGERSTEDT, Ber. 23, pag. 1937. 16) CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 17, pag. 1186. 17) MICHAEL, Journ. pr. Chem. 35, pag. 132. 18) PERKIN, Ber. 17, pag. 1654. 18a) BUCHNER, Ber. 21, pag. 2641. 19) BUCHNER u. WITTER, Ber. 23, pag. 2583. 20) ROSER, Ann. Chem. 220, pag. 274. 21) BAUER u. GRÖGER, Monatsh. f. Chem. 1, pag. 510; BAUER, daselbst 4, pag. 341. 22) HILGER u. GROSS, Landw. Versuchsst. 33, pag. 170. 23) DÜNSCHMANN u. v. PECHMANN, Ber. 18, pag. 2289. 23a) HALLER u. HELD, Compt. rend. 108, pag. 516 u. 111, pag. 682. 24) LONGUININE, Compt. rend. 101, pag. 1154. 25) BISCHOFF u. HAUSDÖRFER, Ber. 23, pag. 1915. 26) BIEDERMANN u. JACOBSEN, Ber. 19, pag. 2444. 27) MANN, Ztg. anal. Chem. 1885, pag. 201; WETTS, Chem. Soc. Ind. Journ. 5, pag. 214. 28) FR. MUSSET, Ztg. anal. Chem. 1885, pag. 279. 29) CRISMER, Bull. soc. chim. (3) 6, pag. 23. 30) H. H. B. SHEPHERD, Analyst. 1885, pag. 161;

278°. Spec Gew. = 1·089 bei 19° (bezw. aus Wasser von 15°); bildet mit Natriumäthylat das Natriumsalz, $C_5H_2Na(C_2H_5)_3$, das seinerseits leicht mit Alkyljodiden reagirt, so z. B. entsteht mit Propyljodid Propyläthenyltricarbonsäure. Mit Jod entsteht Butonhexacarbonsäureester, $C_{10}H_4O_{12}(C_2H_5)_6$.

Chloräthenyltricarbonsäureester, $(COOC_2H_5)_2 \cdot CCl \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, entsteht durch Einleiten von Chlor in den vorigen Ester. — Flüssig; siedet unter theilweiser Zersetzung bei 290°. Zerfällt beim Kochen mit concentrirter Salzsäure fast quantitativ in Kohlendioxyd, Alkohol und Fumarsäure; beim Verseifen mit wässrigem Kali entstehen Kohlendioxyd und inaktive Aepfelsäure und mit alkoholischem Kali Aethoxyläthenyltricarbonsäure, $(COOH)_2 \cdot C(OC_2H_5) \cdot CH_2COOH$, erzeugt mit Natriummalonsäureester Propargylpentacarbonsäureester.

Methyläthenyltricarbonsäure, Propenyltricarbonsäure, $COOH \cdot CH; (CH_3)CH(COOH)_2$, bildet eine glänzend krystallinische Masse, die bei 146° unter Zerfall in Kohlendioxyd und Brenzweinsäure schmilzt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Mit Bromwasser entstehen Kohlendioxyd, Brombrenzweinsäure und α-Bromcrotonsäure.

Baryumsalz, $Ba_3(C_6H_5O_6)_2$ (bei 100°).

Methylester, $COOCH_3 \cdot C(CH_3)(COOCH_3) \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$, entsteht aus Methylcyanbernsteinsäuremethylester, $COOCH_3 \cdot C(CH_3)(CN)CH_2 \cdot COOCH_3$, und mit Chlorwasserstoff gesättigtem Methylalkohol bei 75°. — Flüssig. Siedepunkt ca. 217° (0·05 Atm.) (9).

Methyldiäthylester, $C_2H_5O \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CH \cdot (CH_3)COOCH_3$, entsteht aus Natriummalonsäureester und α-Chlorpropionsäuremethylester (8). — Flüssig; Siedep. 267—268°. Spec. Gew. = 1·079 bei 15° (H_2O = 4°).

Triäthylester, $C_6H_5O_6(C_2H_5)_3$, entsteht durch Behandeln von Natriummalonsäureäthylester mit α-Brompropionsäureäthylester. — Flüssig; Siedep. 269 bis 271°; 178—180° bei 20 Millim. Druck. Spec. Gew. = 1·092 bei 16°. Concentrirte Kalilauge verseift; concentrirte Salzsäure spaltet in Alkohol, Kohlendioxyd und Brenzweinsäure. Mit Natriumalkoholat entsteht das Natriumsalz, $COONa \cdot C_3H_4Na \cdot (COOC_2H_5)_2$ (10).

Monochlorpropenyltricarbonsäureester, $CH_3 \cdot CCl \cdot CH(COOC_2H_5)_3$,

---

Jahresber. 1885, pag. 1914. 31) CAVAZZI, Gazz. chim. ital. 14, pag. 289; Jahresber. 1885, pag. 550. 32) CLÈVE, Chem. News 51, pag. 145; Bull. soc. chim. (2) 43, pag. 162. 33) F. H. FISCHEDIK, Pharm. Journ. Trans. (3) 17, pag. 170. 34) ANSCHÜTZ u. KLINGEMANN, Ber. 18, pag. 1953. 35) SEIFERT, Journ. pr. Chem. (2) 31, pag. 462. 36) HECHT, Ber. 19, pag. 2614. 37) GILL, Ber. 19, pag. 2352. 38) SCHNEIDER, Ber. 21, pag. 660. 39) KLINGEMANN, Ber. 22, pag. 983. 40) FITTIG, Ber. 20, pag. 3181. 41) GAL u. WERNER, Compt. rend. 103, pag. 1019. 42) ANSCHÜTZ u. REUTER, Ann. Chem. 254, pag. 129. 43) ANSCHÜTZ u. REUTER, Ber. 21, pag. 958. 44) FRÄNKEL, Ann. Chem. 255, pag. 18. 45) ALBERT SCHMIDT, Ann. Chem. 256, pag. 105. 46) KRÄNCKER, Ann. Chem. 256, pag. 97. 47) LEONI, RÖDERS, Ann. Chem. 256, pag. 63 ff. 48) BISCHOFF, Ber. 23, pag. 1929 u. 3421. 49) LONGUININE, Compt. rend. 106, pag. 1289. 50) MICHAEL, Ber. 19, pag. 1390. 51) MELIKOFF u. FELDMANN, Ann. Chem. 253, pag. 87. 52) ANSCHÜTZ u. REUTER, Ann. Chem. 254, pag. 129. 53) MICHAEL, Journ. pr. Chem. 40, pag. 171. 54) Molekularrefraction: Ann. Chem. 248, pag. 175. 55) PATERNÒ u. NASINI, Ber. 21, pag. 2156. 56) MENDINI, Gazz. chim. ital. 15, pag. 182; Ber. 18, pag. 183. 57) ANSCHÜTZ, Ber. 23, pag. 887. 58) REISSERT, Ber. 23, pag. 1620. 59) ANSCHÜTZ, Ber. 23, pag. 2979. 60) MORAWSKI u. KLAUDY, Monatsh. Chem. 8, pag. 399. 61) MORAWSKI u. GLÄSER, Monatsh. Chem. 9, pag. 284. 62) ANSCHÜTZ, Ber. 21, pag. 88. 63) ANGELI u. CIAMICIAN, Ber. 24, pag. 76. 64) SCHERKS, Ann. Chem. 227, pag. 233. 65) BISCHOFF, Ber. 23, pag. 1930. 66) BISCHOFF, Ber. 23, pag. 3421. 67) s. a. GORBOW, Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. 1887,

entsteht beim Einleiten von Chlor in den bis auf 200° erhitzten Triäthylester. — Gelbliches Oel von stechendem Geruch, das unter Zersetzung bei 287—288° siedet (770 Millim.) (65).

Propyläthenyltricarbonsäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(COOH)_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, bildet feine Nadeln vom Schmp. 148°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei längerem Erhitzen in Kohlendioxyd und Propylbernsteinsäure (11).

Triäthylester, $C_8H_9O_6(C_2H_5)_3$, entsteht beim Behandeln von Natriumäthenyltricarbonsäureester (s. o.) mit Propyljodid. — Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 280°. Spec. Gew. = 1·052 bei 15° (H_2O von 13°).

Isopropyläthenyltricarbonsäure, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, schmilzt unter Zerfall in Kohlendioxyd und Isopropylbernsteinsäure bei 145° (12).

Allyläthenyltricarbonsäure, $(COOH)_2C(C_3H_5) \cdot CH_2COOH$ (12). — Krystalle. Schmp. 151° unter Zersetzung. Zerfällt bei 160° in Kohlendioxyd und Allylbernsteinsäure.

Butenyltricarbonsäure, $C_2H_5CH(COOH)CH(COOH)_2$, bildet glänzende, leicht zerfallende Krystalle vom Schmp. 119°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, schwerer in Chloroform. Bei der trocknen Destillation entsteht Aethylbernsteinsäure (13).

Salze. Baryumsalz, $(C_7H_7O_6)_2Ba_3$, amorph.
Calciumsalze, $(C_7H_7O_6)_2CaH_4$, Prismen.
$C_7H_8O_6Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist ein Pulver.
$(C_7H_7O_6)_2Ca_3$, ist krystallinisch; hygroskopisch.
Strontiumsalz, $(C_7H_7O_6)_2Sr_3 + 6H_2O$.
Zinksalz, $(C_7H_7O_6)_2Zn_3 + 6H_2O$.
Silbersalz, $C_7H_7O_6Ag_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Triäthylester, $C_7H_7O_6(C_2H_5)_3$, entsteht durch Zusammenbringen einer Lösung von 6·9 Grm. Natrium in 77 Grm. Alkohol mit 48 Grm. Malonsäureester und 58·5 Grm. α-n-Brombuttersäureester. — Hellgelbes Oel, das zwischen 271 bis 281° bezw. zwischen 184—193° unter 60 Millim. Druck siedet; spec. Gew. = 1·065 bei 17° (17).

---

pag. 605; Ber. 21, pag. 180 Ref. 68) MICHAEL, Ber. 19, pag. 1372 u. 1377. 69) ANSCHÜTZ, Ann. Chem. 246, pag. 115; REISSERT, Ber. 21, pag. 1942; ANSCHÜTZ, Ber. 21, pag 3252; ANSCHÜTZ, Ber. 22, pag. 731; ANSCHÜTZ u. HENSEL, Ann. Chem. 248, pag. 269; REISSERT, Ber. 22, pag. 2281; ANSCHÜTZ, Ber. 23, pag. 887; REISSERT, Ber. 23, pag. 1620; ANSCHÜTZ, Ber. 23, pag. 2979; REISSERT, Ber. 24, pag. 314. 70) LOVÉN, Ber. 22, pag. 3053. 71) CLAISEN u. HORI, Ber. 24, pag. 120. 72) GUINOCHET, Compt. rend. 108, pag. 300. 73) HENTSCHEL, Journ. pr. Chem. 35, pag. 205. 73) HOTTER, Ber. 22, pag. 1078. 75) SCHNEIDER, Ber. 21, pag. 669. 76) ANSCHÜTZ u. KLINGEMANN, Ber. 18, pag. 1953. 77) RUHEMANN, Ber. 21, pag. 1247. 78) R. OTTO, Ann. Chem. 229, pag. 272. 79) ROSER, Ber. 15, pag. 1321 u. 2012. 80) AUWERS, Ber. 24, pag. 309. 81) W. ORREN EMERY, Ber. 22, pag. 2920. 82) LONGUININE, Compt. rend. 108, pag. 620. 83) BIEDERMANN u. JACOBSEN, Ber. 19, pag. 2444. 84) GUINOCHET, Compt. rend. 110, pag. 47. 85) W. ORREN EMERY, Ber. 23, pag. 3757. 86) BARTHE, Compt. rend. 111, pag. 343. 87) HALLER u. BARTHE, Compt. rend. 106, pag. 1413. 88) WILLIAM ORREN EMERY, Ber. 24, pag. 596. 89) BISCHOFF u. KUHLBERG, Ber. 23, pag. 664. 90) GUINOCHET, Compt. rend. 108, pag. 300; 109, pag. 906; 110, pag. 350; dagegen DEMUTH u. V. MEYER, Ber. 23, pag. 529. 91) MICHLE, Ann. Chem. 190, pag. 322. 92) WILLIAM ORREN EMERY, Ber. 23, pag. 3755. 93) v. PECHMANN, Ber. 17, pag. 2542; Ann. Chem. 261, pag. 151 ff. 94) HALLER u. HELD, Compt. rend. 111, pag. 647 u. 682. 95) CORNELIUS u. v. PECHMANN, Ber. 19, pag. 1446. 96) W. ORREN EMERY, Ber. 23, pag. 3761. 97) v. PECHMANN u. STOKES,

Isobutenyltricarbonsäure, $(CH_3)_2C\cdot(COOH)CH(COOH)_2$, stellt krystallinische Massen vom Schmp. 120° dar (14); verliert beim Schmelzen und beim Kochen mit Wasser Kohlendioxyd.

Salze. Kaliumsalz, $K_3\cdot C_7H_7O_6 + 2H_2O$, bildet quadratische Prismen.

Silbersalz, $Ag_3\cdot C_7H_7O_6$, ist amorph.

Calciumsalze, $Ca_3(C_7H_7O_6)_2 + 9H_2O$, stellt krystallinische Krusten, $(C_7H_9O_6)Ca + 2H_2O$, Spiesse dar.

Baryumsalz, $Ba_3(C_7H_7O_6)_2 + 4H_2O$.

Triäthylester, $C_7H_7O_6(C_2H_5)_3$, entsteht aus Natriummalonsäureester und α-Bromisobuttersäureester. — Siedet fast unzersetzt bei 272—275°; spec. Gew. = 1·064 bei 17°. Liefert durch Verseifen mit alkoholischem Kali die Säure.

Propylisobutenyltricarbonsäure, $C_{10}H_{16}O_6$, durch Verseifen ihres Esters mit alkoholischem Kali dargestellt, krystallisirt in farblosen Warzen, die unter Kohlensäureentwicklung bei 167—168° schmelzen (15).

Aethylester, $C_{10}H_{13}O_6(C_2H_5)_3$, entsteht aus Propylmalonsäureester, Natriumäthylat und α-Bromisobuttersäureester; er stellt ein schwach gelb gefärbtes Oel dar, das unter 784 Millim. Druck bei 300—301° siedet.

α-Carbonpimelinsäure, $(CH_3)_2CH\cdot CH(COOH)CH(COOH)_2$, entsteht durch Verseifen des Triäthylesters mit alkoholischem Kali (20). — Monokline (?) Krystalle (aus Wasser), die unter Zersetzung bei 160° schmelzen und oberhalb des Schmelzpunktes in Kohlendioxyd und Pimelinsäure zerfallen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Baryumsalz, $Ba_3\cdot(C_8H_{11}O_6)_2$.

Triäthylester, $C_8H_{11}O_6(C_2H_5)_3$, entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Natriummalonsäureester mit α-Bromisovaleriansäureester. — Er ist flüssig und siedet bei 276—278° (20).

Suberocarbonsäure, $C_6H_{11}(COOH)_3$, entsteht beim Kochen von Chlorkorksäure mit Cyankalium und Verseifen der so gebildeten Cyankorksäure durch Kali (21). — Krystalle; 100 Thle. Wasser von 14° lösen 25·48 Thle. Säure.

Salze. Silbersalz, $Ag_3\cdot C_9H_{11}O_6$.

Bleisalz, $Pb_3(C_9H_{11}O_6)_2$ (bei 150°).

Citronensäure, $C_6H_8O_7 + H_2O = COOH\cdot CH_2\cdot C(OH)(COOH)\cdot CH_2\cdot COOH + H_2O$ (s. d. Hdw., Bd. III, pag. 27), ist inzwischen noch in den Ranken

Ber. 18, pag. 2290; 19, pag. 2708. 98) BURTON u. v. PECHMANN, Ber. 20, pag. 145. 99) D. R. P. 39563 vom 4. Mai 1886, Kl. 22. 100) PECHMANN u. WEHSARG, Ber. 19, pag. 2465; 21, pag. 2989. 101) PECHMANN, Ber. 24, pag. 857 u. 4095. 102) DÜNSCHMANN u. v. PECHMANN, Ann. Chem. 261, pag. 173. 103) NIEME u. v. PECHMANN, Ann. Chem. 261, pag. 190. 104) SCHÜTZENBERGER, Jahresber. 1868, pag. 507. 105) W. ORREN EMERY, Ber. 24, pag. 284. 106) TAPPEINER, Ann. Chem. 194, pag. 231. 107) LATSCHINOW, Ber. 18, pag. 3045. 108) KUTSCHEROW, Ber. 14, pag. 1492. 109) KUTSCHEROW, Ber. 15, pag. 714. 110) LATSCHINOW, Ber. 19, pag. 475. 111) CLÈVE, Bull. soc. chim. 35, pag. 432; 38, pag. 133. 112) LATSCHINOW, Ber. 19, pag. 1530. 113) BAMBERGER u. HOOKER, Ann. Chem. 229, pag. 159. 114) GRÄBE u. JUILLARD, Ann. Chem. 242, pag. 235. 115) GRÄBE u. JUILLARD, Ann. Chem. 242, pag. 232. 116) HAISS, Ber. 15, pag. 1479. 117) GABRIEL u. MICHAEL, Ber. 11, pag. 1008. 118) TAPPEINER, Ann. Chem. 194, pag. 216; cf. REDTENBACHER, Ann. Chem. 57, pag. 160; SCHLIEPER, Ann. Chem. 58, pag. 375. 219) GUNDELACH u. STRECKER, Ann. Chem. 62, pag. 228. 120) TAPPEINER, Ber. 12, pag. 1628. 121) CLÈVE, Bull. soc. chim. 35, pag. 379 u. 429. 132) LATSCHINOW, Ber. 19, pag. 482. 123) MYLIUS, Ber. 20, pag. 1984. 124) SCHMIDT, Ber. 20, pag. 1288. 125) LEFRANC, Ztg. f. Chem. 1869, pag. 94. 126) PERKIN jun., Ber. 19, pag. 1054. 127) PERKIN jun., Ber. 19, pag. 2038. 128) WILLIAM ORREN EMERY, Ber. 24, pag. 283. 129) AUWERS, Ber. 24, pag. 312. 130) BISCHOFF, Ber. 21, pag. 2111. 131) FRIEDEL u. KRAFFTS, Ann. chim. phys. (6) 1, pag. 473.

und Blättern des Weinstocks (22) aufgefunden worden. Synthetisch kann sie dargestellt werden durch Anlagerung von Cyanwasserstoff an Acetondicarbonsäure und Verseifen des Cyanhydrins (22, 23).

Zur Ausführung der Synthese verfährt man (23) folgendermaassen: 10 Grm. γ-Cyanacetessigsäureester werden in dem gleichen Volum Alkohol gelöst und unter Kühlung mit Kochsalz und Eis tropfenweise mit 20 Grm. salzsäuregesättigtem Alkohol versetzt. Dann tröpfelt man 5 Cbcm. Wasser ein, giesst das Ganze in das gleiche Volum Alkohol und erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbade; erst jetzt darf die Abscheidung von Salmiak eintreten. Darauf giesst man das Gemisch in 2—3 Vol. Wasser und schüttelt die Lösung wiederholt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird nach dem Waschen mit Wasser so weit eingeengt, dass sie den Acetondicarbonsäureester in 2—3 Thln. Aether enthält, dann mit der Kältemischung gekühlt und mit 5—6 Grm. fein gepulvertem Cyankalium und der dem letzteren äquivalenten Menge concentrirter Salzsäure tropfenweise versetzt. Nach 24 Stunden wird filtrirt und der Aether verdunstet, wobei das Cyanhydrin zurückbleibt. Dieses kocht man 2—3 Stunden lang mit concentrirter Salzsäure, dampft dann die Lösung ein und kocht den Rückstand mit überschüssigem Kali. Darauf wird neutralisirt, die gebildete Citronensäure mit Bleiacetat gefällt, das citronensaure Blei mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und die Säure schliesslich durch das Kalksalz gereinigt. Ausbeute ca. 6·2 Grm. Citronensäure aus 50 Grm. Cyanacetessigester.

Verbrennungswärme = + 480209 Cal.; Bildungswärme = + 274991 Cal. (24); bei der Destillation von Citraten mit Kalk entsteht Propylaldehyd, Dipropylfurfuran und Triallylfurfuran (25); mit Phosphortrisulfid Thiophten (26). — Nachweis der Citronensäure (27), im Weine (28).

Um geringe Mengen Weinsäure in der Citronensäure zu finden (29), versetzt man 1 Grm. derselben, gepulvert, mit 1 Cbcm. einer 20 proc. Lösung von Ammoniummolybdat, fügt einige Tropfen verdünntes Wasserstoffsuperoxyd ($\frac{1}{4}$ § H_2O_2) hinzu und erwärmt einige Minuten im Wasserbade. 0·001 Grm. Weinsäure in 1 Grm. Citronensäure machen sich dann noch durch eine bläuliche Färbung erkennbar.

Salze. Neutrales Ammoniumsalz, $(NH_4)_3C_6H_5O_7 + H_2O$, dient zur Lösung präcipitirter Phosphate (aus Thomasschlacke); natürliche Mineralphosphate werden davon nicht gelöst (30).

Neutrales Wismuthsalz, $Bi \cdot C_6H_5O_7$, erhält man durch Auflösen von basischem Wismuthnitrat in Citronensäure. Es stellt weisse Körner dar; beim Erhitzen seiner Auflösung mit Ammoniak erhält man das

Basische Salz, $Bi \cdot C_6H_5O_7 \cdot 4Bi(OH)_3$ (31).

Samariumcitrat, $Sm \cdot C_6H_5O_7 + 6H_2O (+ 1H_2O$ bei 100°) ist ein weisser, nicht krystallinischer Niederschlag, der sich in Ammoniak löst (32).

Distrychnincitrat, $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2C_6H_8O_7$, wird dargestellt, indem man frisch gefälltes, überschüssiges Strychnin mit heisser, wässriger Citronensäurelösung behandelt. Das Salz krystallisirt entweder in fächerförmig angeordneten Nadeln mit $2H_2O$ oder in dünnen Tafeln mit $4H_2O$ und braucht in letzterer Form bei 15° 45·5 Thle. Wasser oder 114·83 Thle. Alkohol zur Lösung (33).

Trimethylester, $C_6H_5O_7(CH_3)_3$, siedet unter 16 Millim. Druck bei 176° (34).

Triäthylester, $C_6H_5O_7(C_2H_5)_3$, siedet unter 17 Millim. Druck bei 187° (34).

n-Tripropylester, $C_6H_5O_7(C_3H_7)_3$, siedet unter 13 Millim. Druck bei 198° (34).

Acetylcitronensäure, $C_8H_{10}O_8$; die Ester derselben zerfallen beim Erhitzen auf 250 bis 280° in Essigsäure und Aconitsäureester (34).

Acetylcitronensäureanhydrid,

$$C_8H_8O_7 = \begin{array}{l} CH_2 - COOH \\ | \\ C(O \cdot C_2H_3O)CO \\ | \qquad\qquad\qquad > O \\ CH_2 \text{———} CO \end{array}$$

(?), entsteht beim Behandeln von bei 100° getrockneter Citronensäure mit Acetylchlorid. — Es bildet farblose, gut ausgebildete Krystalle (aus Chloroform-Aceton), die

bei 121° schmelzen. Vereinigt sich mit Anilin zu einem Dianilid der Citronensäure, $C_{18}H_{18}N_2O_5$, das in weissen Nädelchen krystallisirt und bei 184° schmilzt; mit p-Toluidin entsteht die homologe Verbindung, $C_{20}H_{22}N_2O_5$, in kleinen Nädelchen vom Schmp. 189° (39).

Trimethylester, $C_6H_7O_8(CH_3)_3$; Siedep. 171° unter 13—15 Millim. Druck.

Triäthylester, $C_6H_7O_8(C_2H_5)_3$; Siedep. 197° unter 13—15 Millim. Druck.

Tri-n-Propylester, $C_6H_7O_8(C_3H_7)_3$, siedet unter 13—15 Millim. Druck bei 205° (34).

Citronsäuretriphenylester, $C_3H_5O(COOC_6H_5)_3$, aus Natriumcitrat, Phenol und Phosphoroxychlorid bereitet, bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 124·5°. Geht beim Behandeln mit Natriummerkaptid in absolut ätherischer Lösung in

Trithiocitronensäureäthylester, $C_3H_5O(COSC_2H_5)_3$, über; es ist ein schwach gefärbtes Oel von merkaptanartigem Geruch, das sich bei der Destillation im Vakuum zersetzt (35).

Citrotrimethylamid, $C_6H_5O_4(NHCH_3)_3$, entsteht durch Einwirkung von Methylamin in concentrirter wässriger Lösung auf Citronensäuremethylester. — Weisse Prismen vom Schmp. 124° (36).

Citrotrianil, $C_3H_4(OH)(COC_6H_5NH)_3$, geht durch Auflösen in rauchender Salpetersäure über in

Citrotrinitrotrianil, $C_3H_4(OH)(COC_6H_4NO_2NH)_3$, gelbe, rhombische (?) Krystalle, die gegen 108° unter Zersetzung schmelzen.

Citro-p-toluidid, $C_6H_5O_4(NH\cdot C_7H_7)_3$, entsteht bei 10 stündigem Erhitzen von 1 Mol. Citronensäure mit 3 Mol. p-Toluidin auf 140—145°. — Weisse, mikroskopische, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 189°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol; wird bei 100° weder von Salzsäure noch von Ammoniak merklich verändert (37).

Citro-p-bitoluid, $C_6H_5O_4{<}^{NHC_7H_7}_{NC_7H_7}$, wird erhalten, wenn man 1 Mol. Citronensäure mit 2 Mol. p-Toluidin 3 Stunden lang auf 160—170° erhitzt. — Kleine, gelbe, wohlausgebildete, körnige Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig), die bei 205° schmelzen. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit berechneter Menge Citronensäure auf 140—145° erhitzt, geht es in das Citro-p-toluidid über. Wird durch Salzsäure bei 100° nicht verändert, von Ammoniak dagegen in ein Salz verwandelt, aus dessen wässriger Lösung Salzsäure,

Citro-p-toluidsäure, $C_6H_5O_4{<}^{(NHC_7H_7)_2}_{OH}$, fällt. — Kleine, büschelförmige Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 161°.

Citro-p-monotoluidsäure, $C_6H_5O_4{<}^{NC_7H_7}_{OH}$, entsteht, wenn man zu einer heissen, concentrirten Lösung von 1 Mol. Citronensäure in Alkohol 1 Mol. p-Toluidin giebt und die nach dem Erkalten der Flüssigkeit sich ausscheidenden Krystalle 2 Stunden lang auf 160—170° erhitzt (37).

Kleine, weisse Krystalle (aus heissem Wasser) vom Schmp. 172·5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser.

Citrotricumidid, $C_6H_5O_4(NH\cdot C_9H_{11})_3$ (38), entsteht bei 12 stündigem Erhitzen von 1 Mol. Citronensäure mit 3 Mol. Pseudocumidin im Oelbade auf 160°. — Weisses, mikroskopisches Krystallpulver. Schmp. 185°. Unlöslich in Wasser. Wird vom Ammoniak nicht angegriffen. Bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure spaltet es Cumidin ab und geht in

Citrobicumidid, $C_6H_5O_4\begin{smallmatrix}\nearrow NC_9H_{11}\\ \searrow NHC_9H_{11}\end{smallmatrix}$, über; dasselbe entsteht auch bei dreistündigem Erhitzen von 1 Mol. Citronensäure mit 2 Mol. Cumidin auf 140 bis 150°. — Hexagonale (?) Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 173°. Unlöslich in Wasser und Aether. Ist beständig gegen Säuren, durch Alkalien wird es in

Citrobicumididsäure, $C_6H_5O_4\begin{smallmatrix}\nearrow (NH\cdot C_9H_{11})_2\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$, übergeführt. — Blättrige Krystalle (aus Alkohol) vom Schmp. 194°. Unlöslich in Wasser.

Natriumsalz, $C_{24}H_{29}N_2O_5Na$, bildet schöne, weisse Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 235—236°, die in Wasser äusserst schwer löslich sind.

Citromonocumidid, $C_6H_5O_4(OH)_3C_9H_{13}N$, entsteht beim Vermischen heisser alkoholischer Lösungen von gleichen Molekülen Citronensäure und Cumidin. — Kleine, warzenförmige Krystalle (aus Alkohol) vom Schmp. 132—133°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol.

Citrobenzidylsäure, $C_3H_4(OH)\begin{smallmatrix}\nearrow COHN\searrow\\ -COHN\nearrow C_{12}H_8\\ \searrow COHN\end{smallmatrix}$, entsteht bei 4- bis 5 stündigem Erhitzen von äquivalenten Mengen Citronensäure und Benzidin auf 140—150°. — Anscheinend rhombische Krystalle, die bei 260° sich zu zersetzen beginnen und oberhalb 300° verkohlen. Löslich in warmem Eisessig und warmem, verdünnten Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Einbasische Säure; die Salze sind amorph.

Silbersalz, $C_6H_5O_4(OAg):(C_{12}H_8N_2H_2)$.

Citronensaures Benzidin, $2[C_6H_5O_4(OH)_3]\cdot 3[C_{12}H_8(NH_2)_2]$, ist ein weisses, amorphes Pulver, das sich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, dagegen nicht in Aether, Benzol und Chloroform löst (38).

Citrotoluylendiamin, $\begin{matrix}CH_2CO\\ |\\ C(OH)CO\\ |\\ CH_2CO-NH\end{matrix}\!\!\begin{matrix}\searrow N \searrow\\ \nearrow \quad C_7H_6\\ \nearrow\end{matrix}$, entsteht beim Erhitzen von gleichen Molekülen Citronensäure und Toluylendiamin auf 120—130°. — Mikroskopische, anscheinend oktaëdrische Krystalle, die sich gegen 187° zersetzen (38).

Citrobi-β-naphtylamid, $N(C_{10}H_7)C_6H_5O_4NH(C_{10}H_7)$ (36), entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Citronensäure mit β-Naphtylamin auf 140—150°. — Sechsseitige Blättchen (aus Eisessig) vom Schmp. 233°. Geht durch Ammoniak bei 170° in

Citrodi-β-naphtylaminsäure, $C_6H_5O_4(OH)(NHC_{10}H_7)_2$ über, welche aus Alkohol in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt. Schmp. 172°.

Silbersalz, $C_6H_5O_4(OAg)(NH\cdot C_{10}H_7)_2$.

Citrotri-β-naphtylamid, $C_6H_5O_4(NHC_{10}H_7)_3$, entsteht, wenn man das Diamid mit 1 Mol. β-Naphtylamin auf 150—170° erhitzt. — Mikroskopische, prismatische Krystalle vom Schmp. 215°. Nicht in Wasser, leicht in Alkohol löslich.

Einbasisch citronensaures β-Naphtylamin, $C_6H_5O_4(OH)_3C_{10}H_9N$, bildet Warzen vom Schmp. 89°.

Citrobi-α-Naphtylamid, $N(C_{10}H_7)\cdot C_6H_5O_4\cdot NH(C_{10}H_7)$, entsteht beim Zusammenschmelzen von Citronensäure und α-Naphtylamin. — Sechsseitige Blättchen (aus Benzol) vom Schmp. 194°. Geht beim Erhitzen mit 1 Mol. α-Naphtylamin auf 150—170° in

Citrotri-α-Naphtylamid, $C_6H_5O_4(NHC_{10}H_7)_3$, über. Rhombische

Prismen vom Schmp. 129°. Wird durch Kochen mit Alkalien oder Säuren nicht verändert.

Citrodi-α-naphtylaminsäure, $C_6H_5O_4(OH)(NHC_{10}H_7)_2$, entsteht beim Erhitzen von Citrobi-α-Naphtylamid ca. 6 Stunden lang auf 150—160° mit überschüssigem Ammoniak im Einschmelzrohr; die Säure wird aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure gefällt. — Sie krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadelbüscheln vom Schmp. 149°. Die alkoholische Lösung zeigt schwach saure Reaction (36).

Silbersalz, $C_6H_5O_4(OAg)(NHC_{10}H_7)_2$, ist schwer löslich in Wasser.

Isocitronensäure, $CH\langle{}^{OH}_{COOH}$ | $CH\cdot COOH$ | CH_2COOH, entsteht beim Behandeln von Trichlormethylparaconsäure mit überschüssigem Barytwasser. Geht beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung, selbst im Vacuum, in die Lactonsäure, $O\cdot CH\cdot COOH$ | $CH\cdot COOH$ | $OC\cdot CH_2$ über. Die Salze sind denen der Citronensäure sehr ähnlich (40).

Baryumsalz, $(C_6H_5O_7)_2Ba_3$, scheidet sich beim Erwärmen als ein in Wasser unlöslicher Niederschlag aus.

Auch das Calciumsalz fällt erst in der Hitze; ist in Wasser fast unlöslich.

Itaconsäure, $C_5H_6O_4$. Lösungswärme = — 5923 Cal. (41); Verbrennungswärme = 476·6 Cal. (49); addirt Anilin und geht in γ-Anilidobrenzweinsäure über (42).

Itaconanilsäure, $C_{11}H_{11}NO_3$ (42, 43), entsteht aus Itaconsäureanhydrid und Anilin. Schmp. 151·5°.

Pseudoitacon-p-tolilsäure, $C_{12}H_{13}NO_3$, wird aus Itaconsäureanhydrid und p-Toluidin erhalten und bildet Nädelchen vom Schmp. 184—185° (42).

Pseudoitaconphenylhydrazilsäure, $C_{11}H_{12}N_2O_3$, aus Itaconsäureanhydrid und Phenylhydrazin, bildet gelbe Prismen vom Schmp. 193—194° (42).

Pseudoitacon-α-naphtilsäure, $C_{15}H_{13}NO_3$, aus Itaconsäureanhydrid und α-Naphtylamin, ist ein Krystallpulver vom Schmp. 205—206°.

Methylitaconsäure, $CH_3\cdot CH:C\cdot(COOH)CH_2\cdot COOH$, wird gewonnen (44) durch Destillation von Methylparaconsäure, $CH_3\cdot CH\cdot CH(COOH)\cdot CH_2CO\cdot O$ (neben Valerolacton, Aethylidenpropionsäure und Methylcitraconsäure). — Prismen aus heissem Wasser) vom Schmp. 166—167°. Geht bei der Destillation grossentheils in Methylcitraconsäure über und kann aus dieser durch Erhitzen mit Wasser auf 150° wieder erhalten werden. Durch Natriumamalgam entsteht Aethylbernsteinsäure vom Schmp. 98—99°.

Salze. Silbersalz, $Ag_2\cdot C_6H_6O_4$; Pulver.

Baryumsalz, $Ba\cdot C_6H_6O_4 + \frac{1}{2}H_2O$.

Calciumsalz, $Ca\cdot C_6H_6O_4 + H_2O$; Blättchen.

Propylitaconsäure, $C_3H_7CH:C(COOH)CH_2\cdot COOH$, durch Destillation von Propylparaconsäure erhalten (44, 45), bildet aus heissem Wasser Prismen vom Schmp. 159°.

Isobutylitaconsäure, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2CH:C(COOH)CH_2\cdot COOH$, entsteht durch Destillation von Isobutylparaconsäure (44), sowie beim Behandeln ihres Aethylesters mit alkoholischem Natriumäthylat (46). — Krystalle, die bei

raschem Erhitzen bei 170° schmelzen; bei langsamem Erhitzen liegt der Schmelzpunkt zwischen 160—165°.

Aethylester, Siedep. 268°.

Phenylitaconsäure, $C_6H_5 \cdot CH:C(COOH)CH_2 \cdot COOH$, entsteht aus Phenylparaconsäureester beim Behandeln mit Natriumäthylat oder in ätherischer Lösung mit Natrium (47). — Prismen vom Schmp. 172°; leicht löslich in heissem Wasser. Geht durch Natriumamalgam in Benzylbernsteinsäure, $C_7H_7 \cdot CH(COOH)CH_2(CO_2H)$ (Schmp. 161°) über.

Salze. Baryumsalz, $Ba \cdot C_{11}H_8O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$; Krystallkörner.

Calciumsalz, $Ca \cdot C_{11}H_8O_4$.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{11}H_8O_4$.

Diäthylester, $(C_2H_5)_2 \cdot C_{11}H_8O_4$; Siedep. 315°.

Citraconsäure, $C_5H_6O_4$ (55), entsteht synthetisch bei der Destillation von Brommethylbernsteinsäure (48); sowie beim Verseifen von Monochlorpropenyltricarbonsäureester mit Salzsäure (65). Verbrennungswärme = 477·9 Cal. (49); Lösungswärme = — 2793 Cal. (41). Kann zur Trennung primärer von secundären und tertiären aromatischen Aminen dienen, indem nur die ersteren sich mit ihr verbinden (50).

Geht durch Aufnahme von unterchloriger Säure in Chlorcitramalsäure, $CH_3C(OH)(COOH)CHCl \cdot COOH$ (Schmp. 139°) über (51). Giebt mit Anilin das saure Salz, $C_5H_6O_4 \cdot C_6H_5NH_2$, das unter Zersetzung bei 90° schmilzt und unter Abgabe von 1 Mol. Wasser in Mesaconanilsäure (Pulver vom Schmelzpunkt 153°) und unter Verlust von $2H_2O$ in Citraconanil (Siedep. 171—172° unter 12 Millim. Druck) übergeht. Citraconsäureanhydrid verbindet sich mit Anilin zu einer Anilsäure, die beim Verseifen mit Kalilauge Mesaconsäure liefert (52, 53, 54). — Das Anhydrid verbindet sich mit Phenylhydrazin zu $C_{10}H_{10}N_2O_2$ (62).

Monobromcitraconimid, $C_3H_3Br = (CO)_2 = NH$, entsteht beim Erhitzen von Brenzweinsäureimid mit 2 Mol. Brom auf 140—150°. — Nadeln und Blättchen vom Schmp. 179—182°.

Dibromcitraconimid, $C_5H_3Br_2NO_2$; Schmp. 140—142°; sublimirbar (56)

Citraconanil, $C_{11}H_9NO_2$, entsteht beim Erhitzen von β-Anilidobrenzweinsäure (57, 58, 59); beim Erhitzen von Citraconsäure mit Anilin; sowie beim Erhitzen von Pseudoitaconanilsäure. — Wohlausgebildete Krystalle (aus Aether) vom Schmp. 98°.

Citraconchloranil, $C_{11}H_8ClNO_2$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf in Wasser suspendirtes Citraconanil. — Nadeln vom Schmp. 114·5 (60). Giebt beim Kochen mit Ammoniak p-Chloranilin.

Bromcitracon-p-bromanil, $C_{11}H_7Br_2NO_2$, bildet Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 178° (60).

Bromcitraconanilsäure (68), $C_3H_3Br(CONHC_6H_5)COOH$; grosse prismatische Nadeln vom Schmp. 145°.

Citraconsaures-α-Naphtylamin, $C_5H_6O_4 \cdot C_{10}H_7 \cdot NH_2$, wird aus Citraconsäure und α-Naphtylamin erhalten beim Zusammengiessen ihrer Lösungen in Benzol. — Farblose Krystalle vom Schmp. 99°. Schmilzt man die Componenten bei 170—180° zusammen, so erhält man

Citracon-α-Naphtil, $C_5H_4O_2 \cdot N \cdot C_{10}H_7$, in gelben, rhombischen Blättchen vom Schmp. 142—143° (61). Giebt mit Brom

Bromcitracon-α-bromnaphtil, schwach gelbe, monosymmetrische Säulen

(aus Aceton) vom Schmp. 199°; giebt mit kochender Kalilauge Brom-α-naphtylamin (Schmp. 102°).

Citraconsaures-β-Naphtylamin, $C_5H_6O_4 \cdot C_{10}H_7 \cdot NH_2$, bildet honiggelbe Nadeln (aus Alkohol), die unter Wasserabgabe bei 173—174° schmelzen (61).

Citracon-β-Naphtil, $C_5H_4O_2 \cdot N \cdot C_{10}H_7$; schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 110°.

Bromcitracon-β-bromnaphtil, gelbe Nädelchen vom Schmp. 181°; liefert mit kochender Kalilauge Brom-β-naphtylamin (Schmp. 74—79°).

Bromcitraconsäureanhydrid, $C_5H_3BrO_3$, entsteht beim Eintragen von Tribrom-β-thiotolen in kalte, rauchende Salpetersäure. — Farblose, glänzende Blätter vom Schmp. 100—101° (63).

Oxycitraconsäure, $CH_3 \cdot C(COOH) \cdot CH \cdot O \cdot COOH + H_2O$ (C und O ringförmig verbunden), entsteht beim Behandeln von Chlorcitramalsäure mit Barytwasser (64) oder alkoholischem Kali (51). — Monosymmetrische Krystalle, die an der Luft verwittern, bei 100° erweichen und bei 162° sich zersetzen. Addirt schon bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäure und geht in eine der Chlorcitramalsäure isomere Säure über (51); addirt auch Ammoniak unter Bildung von Amidocitramalsäure.

Aethylester, Siedep. 244—245°; spec. Gew. = 1·1376 bei 0°; = 1·1167 bei 22°.

Methylcitraconsäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(COOH) \cdot CH : COOH$, entsteht neben Methylitaconsäure (s. d.) bei der Destillation von Methylparaconsäure (44). — Sie bildet Prismen vom Schmp. 100—101°; löst sich in Wasser, Benzol, Chloroform und Aether, ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und geht schon bei 70° in Anhydrid über.

Silbersalz, $C_6H_6O_4Ag_2$, bildet Nädelchen.

Baryumsalz, $Ba \cdot C_6H_6O_4 + 4H_2O$, bildet Nädelchen.

Calciumsalz, $C_6H_6O_4 + H_2O$; Blätter.

Mesaconsäure, $C_5H_6O_4$, wird neben

Carboxymesaconsäure, $C_6H_6O_6 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot COOH \\ \| \\ HOCO \cdot C \cdot COOH \end{matrix}$ (Schmp. 172° unter Kohlensäureentwicklung), beim Verseifen von Monochlorpropenyltricarbonsäureester mit Salzsäure gewonnen (65); sie entsteht ferner, wenn Propenyltricarbonsäure in Wasser mit Brom versetzt wird und die dadurch entstandenen gebromten Säuren zwei Tage lang mit Salzsäure auf 160° erhitzt werden (66). — Schmp. 202°.

Verbrennungswärme = 479 Cal. (49); Lösungswärme = — 5493 Cal. (41); Bestimmung des Molekulargewichts (55); der Molekularrefraction (54).

Mesaconanilsäure (69).

Aconitsäure, $COOH \cdot CH_2 \cdot C(COOH) : CH \cdot COOH$ (s. d. Hdw. Art. Citronensäure), entsteht auch bei längerem Erhitzen von Acetylendicarbonsäure mit überschüssigem alkoholischem Kali (70); sowie durch Verseifen von Aconitoxalsäure, $C_{14}H_{18}O_9$ (die durch Behandeln von Oxalessigäther mit Kaliumacetat gewonnen wird), mit einem Ueberschuss von 3 proc. alkoholischem Kali (71).

Darstellung (73). 100 Grm. krystallisirte Citronensäure werden mit 50 Grm. Wasser und 100 Grm. reiner Schwefelsäure 4—6 Stunden am Rückflusskühler gekocht; man erhält beim Erkalten einen festen Kuchen reiner Aconitsäurekrystalle. Dieselben werden mit rauchender Salzsäure, in welcher die Aconitsäure schwer löslich ist, angerührt, auf ein Asbestfilter gebracht und bis zur Entfernung aller Schwefelsäure ausgewaschen. Es bleiben dann glänzende, blendend weisse, vierseitige Krystallplatten zurück, welche nach dem Trocknen bei ca. 186° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute beträgt 35—45 Grm. Ein reichliches Drittel der gebildeten Aconitsäure bleibt in der schwefelsauren Lösung.

Beim Erhitzen mit Brom auf 115—120° geht Aconitsäure in Tribromcarballylsäure, $C_6H_5Br_3O_6$, über (72).

Aconitsäuretriamid, $C_6H_9N_3O_3$ (14), entsteht durch Einwirkung von 5 Thln. concentrirtem Ammoniak auf 1 Thl. Aconitsäureäther. — Feine Nadeln (aus Wasser), die über 260° verkohlen. Unlöslich in absolutem Alkohol, Aether und Chloroform.

Aconitsäuretrimethylester, $C_6H_3O_6(CH_3)_3$, entsteht durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die methylalkoholische Lösung von Aconitsäure (75). — Schwach gelblich gefärbtes Oel vom Siedep. 265—266° (75); 161° bei 13 bis 14 Millim. Druck (76). Geht beim Behandeln mit starkem, wässrigem Ammoniak in Citrazinamid über (75, 77).

Triäthylester, $C_6H_3O_6(C_2H_5)_3$, siedet unter 13—14 Millim. Druck bei 171° (76).

Tri-n-propylester, $C_6H_3O_6(C_3H_7)_3$, siedet bei 195° unter 13—14 Millim. Druck (76).

Xeronsäure. $C_2H_5\cdot C(COOH):C(C_2H_5)COOH$, kann gewonnen werden durch Behandeln von α-Dibrom-n-buttersäure mit molekularem Silber (78); durch diese Synthese wird die Xeronsäure als symm. Diäthylfumarsäure charakterisirt (79).

Tricarballylsäure, $COOH\cdot CH(CH_2\cdot COOH)_2$, entsteht durch Condensation von Fumarsäureester mit Natriummalonsäureester (80) (im übrigen s. d. Hdw. Art. Citronensäure).

Darstellung. Aconitsäure wird in Portionen von 30 Grm. in 100 Cbcm. Wasser gelöst und dann allmählich bis zur alkalischen Reaction mit 2proc. Natriumamalgam versetzt. Hierauf giebt man einen grossen Ueberschuss von Amalgam (150 Grm.) auf einmal hinzu und erwärmt drei Tage lang auf dem Wasserbade, während welcher Zeit noch 150 Grm. Natriumamalgam allmählich eingetragen werden. Sobald die Menge anfängt, dickflüssig zu werden, giebt man mehr Wasser hinzu. Nachdem die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hat, wird die dicke, alkalische Flüssigkeit vom Quecksilber getrennt, mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss versetzt und auf dem Sandbade zur Trockne eingedampft. Der weisse Rückstand wird fein gepulvert und mehrmals mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdunsten des Aethers erhält man die Tricarballylsäure in weissen, harten Kryställchen vom Schmp. 155—157° (81).

Die Verbrennungswärme der Tricarballylsäure wurde in der calorimetrischen Bombe zu 517·6 Cal. bestimmt (82).

Bei der Destillation von Tricarballylsäure mit Schwefelphosphor entsteht Thiophten (83).

Salze (84). Kaliumsalze; $C_6H_7KO_6 + 2H_2O$, bildet Prismen.
$C_6H_7KO_6 + C_6H_6K_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$, Pulver.
$C_6H_5K_3O_6 + H_2O$, krystallisirt in Warzen.
Natriumsalze, $C_6H_7NaO_6 + H_2O$, bildet Prismen.
$C_6H_6Na_2O_6 + H_2O$; Krusten.
$C_6H_5Na_3O_6 + \frac{1}{2}H_2O$; Nadeln.
Ammoniumsalze, $C_6H_7(NH_4)O_6$.
$C_6H_6(NH_4)_2O_6$; Blättchen.
$C_6H_5(NH_4)_3O_6 + H_2O$.
Lithiumsalz, $C_6H_5Li_3O_6 + 2H_2O$.
Calciumsalze, $C_6H_6CaO_6 + H_2O$; Blättchen.
$C_6H_5Ca_3O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$; Pulver.
Baryumsalz, $C_6Ba_3H_5O_6 + 3\frac{1}{2}H_2O$; amorph.
Magnesiumsalz, $C_6H_5Mg_3O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$.
Aluminiumsalz, $C_6H_5AlO_6\cdot\frac{1}{2}Al_2O_3 + H_2O$; Pulver.
Chromat, $C_6H_5CrO_6\cdot\frac{1}{2}Cr_2O_3 + H_2O$; amorph.

Nickelsalz, $C_6H_5Ni_3O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ oder $1\frac{1}{2}H_2O$.
Kobaltsalz, $C_6H_5Co_3O_6 + 2H_2O$ (weinroth) $+ \frac{1}{2}H_2O$ (violett).
Zinksalz, $C_6H_5Zn_3O_6$ (Prismen) + 1 resp. $\frac{1}{2}H_2O$ (Pulver).
Kupfersalz, $C_6H_5Cu_3O_6 + H_2O$.
Bleisalz, $C_6H_5PbO_6$.
Silbersalz, $C_6H_5Ag_3O_6$.

Tricarballylchlorid, $C_6H_5Cl_3O_3$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure (81). — Dicke Flüssigkeit, die unter 14 Millim. Druck bei 140° siedet.

Tricarballylamid, $C_3H_5(CONH_2)_3$, entsteht durch Einwirkung von bei 0° gesättigtem wässrigem Ammoniak auf Tricarballylsäuretrimethylester. — Durchsichtige, lange Prismen, die unter Zersetzung bei 205—207° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform etc.

Tricarballylanilid, $C_3H_5(CONHC_6H_5)_3$, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Tricarballylchlorid in Benzol. — Haarfeine, weisse Nädelchen (aus Nitrobenzol) vom Schmp. 252°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (81).

Tricarballylsäuretrimethylester, $C_3H_5(CO_2CH_3)_3$, entsteht durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die methylalkoholische Lösung von Tricarballylsäure bei 0°. — Farblose Flüssigkeit, die unter 13 Millim. Druck bei 150° siedet. — Spec. Gew. = 1·18221 bei 20° (bezw. auf Wasser von 4°) (81).

α-Acettricarballylsäuretriäthylester, $CH_3CO\cdot C_6H_4O_6(C_2H_5)_3$, entsteht aus Acetessigester, Chlorbernsteinsäureester und Natriumäthylat (85). Dickes Oel, das bei 175° unter 9 Millim. Druck destillirt. Spec. Gew. $\frac{20°}{4°} = 1·12577$. Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

β-Acettricarballylsäureester (91, 92), $C_{14}H_{22}O_7$, entsteht aus Chloressigester und Natriumacetbernsteinsäureester in Benzol. — Siedep. 190° unter 16 Millim. Druck. Spec. Gew. $\frac{20°}{4°} = 1·12141$.

Cyantricarballylsäuremethylester, $C_{10}H_{13}NO_6$, entsteht aus Cyanbernsteinsäuremethylester, Natriummethylat nnd Chloressigsäuremethylester. Prismen vom Schmp. 46—47·5° (86).

Cyantricarballylsäureäthylester, $(CN)\cdot(COOC_2H_5):C:C(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$, entsteht neben Cyanbernsteinsäureester aus Cyanessigester, Natriumäthylat und Chloressigester; entsteht auch direkt aus Cyanbernsteinsäureester, Natriumalkohol und Chloressigester. — Krystalle vom Schmp. 40—41° (87).

Tricarballylanhydridsäure, $C_6H_6O_5$ (88), entsteht sowohl durch Destillation von Tricarballylsäure unter stark vermindertem Druck als auch beim Behandeln derselben mit Acetylchlorid. — Feine Nädelchen vom Schmp. 132°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und heissem Eisessig, schwer in Aether und Chloroform. Liefert mit trocknem Ammoniak das saure Ammoniumsalz der Tricarballylaminsäure. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Bildet in ätherischer Lösung mit Anilin Tricarballylmonoanilidosäure; beim Erwärmen mit Anilin entsteht u. A. Tricarballylanilsäure, $C_{12}H_{11}NO_4$ (Schmp. 137°). Mit o-Toluidin entsteht Tricarballylmono-o-toluidosäure, $C_{13}H_{15}NO_5$, weisse, harte Krystallwarzen vom Schmp. 143°.

Tricarballylamidimid, $C_6H_8N_2O_3$, entsteht beim Erhitzen des Triamids (s. o.) im Oelbade auf 220°, bis kein Ammoniak mehr entweicht. — Weisse harte Krystallwarzen vom Schmp. 173° (88).

Substituirte Tricarballylsäuren (89, 90), entstehen durch Condensation von Fumarsäureester mit den Natriumverbindungen der Alkylmalonsäureester.

Methyltricarballylsäure, $C_7H_{10}O_6$, Schmp. 180°.

Aethyltricarballylsäure, $C_8H_{12}O_6$, Schmp. 147—148°.

Propyltricarballylsäure, $C_9H_{14}O_6$, Schmp. 151—152°.

Isopropyltricarballylsäure, $C_9H_{14}O_6$, Schmp. 161—162°.

Tribromcarballylsäure (90).

Acetondicarbonsäure, $CO\begin{matrix} \diagup CH_2COOH \\ \diagdown CH_2COOH \end{matrix}$ (93), entsteht bei gelindem Erwärmen von Citronensäure mit concentrirter Schwefelsäure; sowie aus γ-Cyanacetessigester mit alkoholischer Salzsäure (94); (s. o. Citronensäure).

Darstellung. Citronensäure wird durch Schmelzen bei 145—150° entwässert, nach dem Erstarren bis zu höchstens erbsengrossen Stücken zerkleinert, und in Mengen bis zu 500 Grm. in 4—6 Liter fassenden Kolben mit 500 Grm. gewöhnlicher und 500 Grm. rauchender, 12% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure übergossen, worauf lebhaftes Schäumen beginnt. Nach ½ Stunde erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Masse grossblasig wird, vorübergehend ebhafter aufschäumt und dann zusammensinkt, was gewöhnlich nach ½—¾ Stunden eintritt. Die mit Eiswasser gekühlte gelbe Lösung wird mit 600 Grm. Eisstückchen und Wasser allmählich versetzt, wonach die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Acetondicarbonsäure erstarrt. Dieselbe wird in Spitzbeuteln abgepresst und auf Thon gestrichen. Zur Reinigung wird sie mit Aether aufgenommen, in dieser Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und das Lösungsmittel verdunstet.

Die Acetondicarbonsäure bildet (aus Aether) weisse Nadeln vom Schmp. 135°. Sie färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violett, verbindet sich mit salpetriger Säure und mit Phenylhydrazin. Ihre Salze zerfallen leicht schon in der Kälte in Aceton und Carbonat. Durch Addition von Blausäure und Verseifen des so entstehenden Cyanhydrins wird Citronensäure zurückgebildet (s. o.). Beim Erhitzen zerfällt die Acetondicarbonsäure in Aceton und Kohlendioxyd; beim Kochen mit starkem, alkoholischem Kali in Essigsäure und Malonsäure; durch Condensation mit Resorcin und concentrirter Schwefelsäure entseht β-Methylumbelliferoncarbonsäure (101). Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumacetondicarbonsäureester in Aether entsteht Diphenylpyrondicarbonsäureester (Schmp. 140·5°).

Acetondicarbonsäureäthylester geht durch Einwirkung von Natrium in Dioxyphenylessigdicarbonsäureester, $C_6H(OH)_2\begin{matrix} CH_2COOC_2H_5 \\ \\ (COOC_2H_5)_2 \end{matrix}$, dieser durch energische Behandlung mit Alkalien in Dioxyphenylessigsäure, $C_6H_3\begin{matrix} \diagup CH_2COOH\,(1) \\ \diagdown (OH)_2 \quad (3\cdot5) \end{matrix}$, und diese durch Destillation ihres Silbersalzes in Orcin über (95).

Durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Acetondicarbonsäureester entsteht β-Oxyamidoglutaminsäureester (97); von alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur β-Amidoglutaconsäureester (96); Isobutylamin erzeugt β-Isobutylamidoglutaconsäureester, $C_{13}H_{23}NO_4$, und Anilin das Phenylimid der β-Phenylamidoglutaconsäure (?), $C_{17}H_{14}N_2O_2$ (96).

Phosphorpentachlorid reagirt mit Acetondicarbonsäureester unter Bildung von β-Chlorglutaconsäure, $COOH\cdot CH{:}CCl\cdot CH_2\cdot COOH$ (Schmp. 129°), die leicht Salzsäure abspaltet und in Glutinsäure, $COOH\cdot C{:}C\cdot CH_2COOH$, (feine Nadeln vom Schmp. 145—146°), übergeht (98).

Bei 4—5 stündigem Erhitzen von Acetondicarbonsäureester mit Hydrazobenzol auf 90—130° wird Phenylmethyloxychinizincarbonsäureester erhalten (99).

Durch Einwirkung von salpetriger Säure zerfällt die Acetondicarbonsäure in

Kohlendioxyd und Diisonitrosoaceton, $CH(NOH)\cdot CO\cdot CH(NOH)$, prismatische Krystalle, die sich bei 143—144° zersetzen (100).

Acetondicarbonsäureäthylester, $C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$, wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut alkoholische Lösung der Säure gewonnen. Er siedet unter 50 Millim. Druck zwischen 169 — 174°; unter 130 Millim. Druck bei 195°. Spec. Gew. = 1·1130 bei 17°. Er löst sich in kohlensauren Alkalien und enthält vier successive, durch Alkyle vertretbare Wasserstoffatome.

Lässt man auf den Ester eine äquimolekulare Menge Amylnitrit einwirken, so erhält man Mononitrosoacetondicarbonsäureester, $COOC_2H_5\cdot C(NOH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, ein dickes, nicht destillirbares Liquidum, welches durch salpetrige Säure in Oxyisoxazoldicarbonsäureester,

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5 - C - C(OH) = C - COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad \| \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad N \text{ ———————— } O \end{array}$$

(Nadeln vom Schmp. 104—105°), übergeht, der besser erhalten wird durch Einwirkung von 3 Mol. Amylnitrit auf 1 Mol. Acetondicarbonsäureester (101) und durch Verseifen mit wässriger Natronlauge die Oxyisoxazoldicarbonsäure, $C_5H_3NO_6 + 2H_2O$, Prismen, die bei schnellem Erhitzen bei 183—184°, bei langsamer Temperatursteigerung bei 176—177° schmelzen, liefert.

Salze (102). Monokaliumsalz, $C_9H_{13}KO_5$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nädelchen.

Dikaliumsalz, $C_9H_{12}K_2O_5$, bildet Krystallschuppen, die Kohlensäure anziehen.

Kupfersalz, $(C_9H_{13}O_5)_2Cu$, stellt grüne Krystallbüschel dar.

Monomethylacetondicarbonsäureäthylester, $C_{10}H_{16}O_5$, siedet bei 225° (102).

Dimethylacetondicarbonsäureester, $C_{11}H_{18}O_5$, siedet bei 255—256°; liefert bei der Spaltung mit kochender verdünnter Schwefelsäure Diäthylketon, $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Aethylacetondicarbonsäureester, $C_{11}H_{18}O_5$, siedet bei 120—130 Millim. Druck bei 207° (102).

$\alpha\alpha_1$-Diäthylacetondicarbonsäure, $CO[CH(C_2H_5)CO_2H]_2$, wird durch Verseifen ihres Aethylesters mit alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen. Sie bildet in Wasser lösliche Nadeln vom Schmp. 112° (102).

Diäthylester, $CO[CH(C_2H_5)COOC_2H_5]_2$, siedet unter 130 Millim. Druck bei 216°.

Triäthylacetondicarbonsäureester, $C_{15}H_{26}O_5$; Siedep. 223 — 224° unter 130 Millim. Druck.

Tetraäthylacetondicarbonsäure, $C_{13}H_{22}O_5$, aus ihrem Aethylester und alkoholischem Kali, krystallisirt in wasserlöslichen Warzen vom Siedep. 70°. Ihr

Diäthylester, $C_{13}H_{20}O_5(C_2H_5)_2$, siedet unter 130 Millim. Druck bei 231 bis 232° (102).

$\alpha\alpha_1$-Dibenzylacetondicarbonsäure, $C_{19}H_{18}O_5$, bildet Nadeln (aus Aether-Chloroform) vom Schmp. 115—116°.

$\alpha\alpha_1$-Dibenzylacetondicarbonsäureäthylester, $C_{23}H_{26}O_5$, bildet Nädelchen (aus Alkohol) vom Schmp. 92° und liefert beim Kochen mit verdünntem, alkoholischem Kali β-Dibenzylaceton, $[C_7H_7CH_2]_2CO$.

Tetrabenzylacetondicarbonsäure, $C_{33}H_{30}O_5$, bildet (aus Alkohol) Tafeln von Schmp. 95°.

Citracumalsäure, $C_{10}H_8O_8$ =

$$\begin{array}{c} CH_2COOH \\ \dot{C} \\ HC \diagup \quad \diagdown C\cdot COOH \\ O\dot{C} \quad \ddot{C}\cdot CH_2\cdot COOH \\ \diagdown O \diagup \end{array}$$

(103), wird dargestellt, indem man 100 Grm. Citronensäure in Acetondicarbonsäure verwandelt, dann abkühlt, noch 125 Grm. Vitriolöl hinzusezt und dann stehen lässt, bis (nach etwa 2—3 Wochen) eine Probe auf Zusatz von Wasser allmählich eine weisse, voluminöse Fällung giebt. Dann giesst man in 800 bis 900 Cbcm. eiskaltes Wasser, lässt 24 Stunden stehen, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und trocknet auf Thontellern. — Die Säure stellt ein gelblichgrünes, in reinem Zustande weisses Krystallpulver dar, das sich aus Wasser unter theilweisem Zerfall in Kohlendioxyd und Isodehydracetsäure umkrystallisiren lässt. Sie färbt sich bei etwa 150° braun und ist bei 185° geschmolzen und dabei in Kohlendioxyd und Isodehydracetsäure zerfallen. Beim Eindampfen der Citracumalsäure mit Ammoniak entsteht Lutidondicarbonsäure,

$$NH\langle\begin{array}{l} CO\cdot CH = \\ C(CH_3):C(COOH) \end{array}\rangle C\cdot CH_2\cdot COOH,$$

vom Schmp. 200—201°.

Triglykolsäure, $C_9H_{12}O_8$ (104), entsteht durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Essigsäureanhydrid und Jod und Kochen der dadurch gebildeten, jodhaltigen Säure mit Calciumcarbonat. — Halbflüssig; löslich in Wasser und Aether; giebt bei 140° Wasser ab und geht in die feste Säure $C_6H_8C_6$ über.

Salze. Baryumsalz, $Ba_3(C_6H_9O_8)_2 + 2H_2O$; in Wasser ziemlich lösliche Prismen.

Calciumsalz, $Ca_3(C_6H_9O_8)_2$, bildet feine Nadeln.

1, 3, 5-Pentantricarbonsäure, $COOH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(COOH)\cdot CH_2\cdot CH_2COOH$, entsteht durch Verseifen von 1, 3, 3, 5-Pentantetracarbonsäureester mit alkoholischem Kali und Kochen des dabei gewonnenen Syrups mit Salzsäure bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung (105). — Nadeln vom Schmp. 106—107°.

Dreibasische aromatische Säuren.

Cholansäure, $C_{20}H_{28}O_6$ oder $C_{25}H_{38}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$(?), entsteht neben Isocholansäure (s. u.) bei der Oxydation von Cholsäure, $C_{24}H_{40}O_5$, mit Chromsäuremischung (106), sowie bei der Oxydation von Choleïnsäure, $C_{25}H_{42}O_4$, mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung (107).

Feine Nadeln (aus Alkohol), die bei 285° unter Zersetzung schmelzen. 1 Thl. Säure löst sich in 4000 Thln. kochendem Wasser und in 9174 Thln. Wasser von 20°; wird von 3726 Thln. kaltem Aether aufgenommen; durch längeres Kochen mit Wasser wird die Löslichkeit, wahrscheinlich in Folge Bildung von Cholekamphersäure erhöht (108). Optisch aktiv; $\alpha_D = +53°$ (106); = 88° (109). Giebt die PETTENKOFER'sche Gallenreaction; löst sich in Vitriolöl zu einer fluorescirenden Flüssigkeit. Heisse, verdünnte Salpetersäure erzeugt Cholekamphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$, und Pseudocholoïdansäure, $C_{16}H_{24}O_7$.

Salze. Kaliumsalz, $K_3C_{25}H_{35}O_7 + 4H_2O$, bildet feine, leicht lösliche Nadeln.

Baryumsalze, $Ba\cdot(C_{25}H_{37}O_7)_2 + 4H_2O$.

$Ba\cdot C_{25}H_{36}O_7 + 2H_2O$, stellt Täfelchen und Prismen dar.

$Ba_3(C_{25}H_{35}O_7)_2 + 12H_2O$, bildet in Alkohol unlösliche Tafeln oder Blättchen (110).

Bleisalz, $Pb_3C_{25}H_{32}O_7 + H_2O$ (111).

Silbersalz, $Ag_3 \cdot C_{25}H_{35}O_7$; käsiger Niederschlag.

Monomethylester, $C_{25}H_{37}O_7(CH_3) + \frac{1}{2}H_2O$ (110); Schmp. 206–207°.

Baryumsalz, $Ba \cdot C_{25}H_{33}O_7$.

Dimethylester, $C_{25}H_{36}O_7(CH_3)_2 + \frac{1}{2}H_2O$, bildet Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 174—176°.

Bleisalz, $Pb(C_{27}H_{41}O_7)_2$, ist ein krystallinischer Niederschlag.

Trimethylester, $C_{25}H_{35}O_7(CH_3)_3$; feine Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 121°.

Monoäthylester, $C_{25}H_{37}O_7(C_2H_5) + \frac{1}{2}H_2O$, entsteht durch Behandeln des Triäthylesters mit schwacher Sodalösung (110). — Nadeln vom Schmp. 188 bis 190°. Löslich in Alkohol, schwerer in Aether.

Diäthylester, $C_{25}H_{36}O_7(C_2H_5)_2 + \frac{1}{2}H_2O$, entsteht beim Erhitzen von cholansaurem Blei mit Jodäthyl und Alkohol auf 100°. — Lange, platte Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 130—131°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Das Ammoniaksalz wird von Wasser schwer aufgenommen; das Baryum- und das Bleisalz sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Baryumsalz, $Ba(C_{29}H_{45}O_7)_2$.

Bleisalz, $Pb(C_{29}H_{45}O_7)_2$.

Triäthylester, $C_{25}H_{35}O_7(C_2H_5)_3$, aus dem Silbersalz und Jodäthyl, bildet (aus Alkohol) sehr feine Nadeln von Schmp. 75—76°.

Isocholansäure, $C_{25}H_{38}O_7$ (s. o.), entsteht neben Cholansäure und wird von dieser mit Hilfe des sauren Kalium- oder des basischen Baryumsalzes getrennt. — Perlmutterglänzende (Schüppchen aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 247—248°. Optisch aktiv: $\alpha_D = +73 \cdot 3°$ (für eine Lösung von 1·933 Grm. in 100 Cbcm. Alkohol); wird bei 18—20° von 4500 Thln. Wasser, 550 Thln. absolutem Aether und 11 Thln. 94proc. Alkohol aufgenommen.

Salze. Kaliumsalz, $K \cdot C_{25}H_{37}O_7$; feine Nadeln, die bei 17° in 304 Thln. Wasser und noch schwerer in Alkohol löslich sind.

$K_3 \cdot C_{25}H_{35}O_7$, bildet in Wasser leicht lösliche, haarfeine Nadeln.

Baryumsalze, $Ba \cdot C_{25}H_{36}O_7$.

$Ba_3 \cdot (C_{25}H_{35}O_7)_2 + 6H_2O$; amorph; die wässrige Lösung wird durch Kohlendioxyd nicht gefällt (Unterschied von Cholansäure); geht beim Abdampfen mit Wasser in das vorige Salz über.

Bleisalz, $Pb_3(C_{25}H_{35}O_7)_2 + 4H_2O$.

Kupfersalz, $Cu_3(C_{25}H_{35}O_7)_2 + 2CuO + 6H_2O$.

Silbersalz, $Ag_3 \cdot C_{25}H_{35}O_7$; amorph.

Monomethylester, $C_{25}H_{37}O_7(CH_3)$, entsteht aus dem Trimethylester und Sodalösung.

Baryumsalz, $Ba(C_{26}H_{38}O_7)$.

Trimethylester, $C_{25}H_{35}O_7(CH_3)_3$, aus dem Bleisalz und Jodmethyl, bildet Blättchen vom Schmp. 135—136° (112).

Triäthylester, $C_{25}H_{35}O_7(C_2H_5)_3$, stellt flache Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 48—50° dar.

Cholesterinsäure, $C_{12}H_{16}O_7$, entsteht bei der Einwirkung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf Cholsäure; von Salpetersäure auf Cholesterin (118) und Hyoglykocholsäure (119). — Sie bildet Nadeln (aus Aether). Löslich in, namentlich heissem, Wasser und in Aether. Giebt mit Zucker und Schwefelsäure keine Gallenreaction. Zerfällt beim Erhitzen über 100° und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Kohlendioxyd und Pyrocholesterinsäure.

Die Salze sind meistens amorph.

Kaliumsalz, $K_2 \cdot C_{12}H_{12}O_7$.

Calciumsalz, $Ca_3(C_{12}H_{13}O_7)_2$.

Baryumsalz, $Ba_3(C_{12}H_{13}O_7)_2 + 6H_2O$, wird durch Kochen der Säure mit Barytwasser erhalten. Erhitzt man eine kalt gesättigte Lösung der Säure in Barytwasser auf 120°, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in langen Prismen ab (120). Geht oberhalb 100° langsam in pyrocholesterinsaures Baryum über.

Silbersalz, $Ag \cdot C_{12}H_{15}O_7 + H_2O$, krystallisirt hexagonal und wird aus der Säure und Silbernitrat oder -acetat gewonnen.

Silbersalz, $Ag_3 \cdot C_{12}H_{13}O_7$, bildet kleine Körner (aus heissem Wasser).

Biliansäure, $C_{25}H_{36}O_8 + \frac{1}{2}H_2O$ oder $C_{25}H_{36}O_9$ oder $C_{24}H_{34}O_8$, entsteht bei der Oxydation von Cholsäure mit Chromsäuremischung oder Kaliumpermanganat (121). — Sie bildet aus verdünntem Alkohol diamantglänzende Krystalle, die schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und in Essigsäure löslich sind. Rechtsdrehend. Giebt nicht die PETTENKOFER'sche Gallenreaction. Verbindet sich mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin.

Salze. Saures Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{25}H_{34}O_9$, bildet Nädelchen.

Neutrales Silbersalz, $Ag_3 \cdot C_{25}H_{33}O_9$.

Calciumsalz, $Ca_3(C_{25}H_{33}O_9)_2 + 5H_2O$ (bei 100°), mikroskopische, in kaltem Wasser ziemlich lösliche Nadeln.

Baryumsalz, $Ba_3 \cdot (C_{25}H_{33}O_9)_2 + 17H_2O$; Prismen; giebt bei 100° $16H_2O$ ab; fällt man es aus wässriger Lösung durch Alkohol, so hält es $12H_2O$.

Saures Baryumsalz, $Ba \cdot C_{25}H_{34}O_8 + 2H_2O$ (122); hexagonale Tafeln.

Saures Bleisalz, $Pb \cdot C_{25}H_{34}O_9$ (bei 100°), bildet hexagonale Blättchen.

Bleisalz, $Pb_3(C_{25}H_{33}O_9)_2$.

Trimethylester, $C_{25}H_{33}O_8(CH_3)_3$, bildet diamantglänzende Täfelchen oder dicke Säulen vom Schmp. 126—127° und wird durch kochende Sodalösung leicht verseift (122).

Diäthylester, $C_{29}H_{44}O_8 + \frac{1}{2}H_2O$, bildet lange, flache Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 192—193°.

Isonitrosobiliansäure, $C_{24}H_{36}N_2O_8$, entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf eine schwach alkalische Lösung von Biliansäure (123). — Glänzende Täfelchen, die in Wasser und absolutem Alkohol unlöslich, in verdünntem Alkohol jedoch löslich sind, von Alkalien leicht aufgenommen und von Salzsäure in die Componenten gespalten werden.

Natriumsalz, $Na \cdot C_{24}H_{35}N_2O_8$ (bei 100°), bildet in Wasser unlösliche Blättchen.

Isobiliansäure, $C_{25}H_{36}O_8 + H_2O$ oder $C_{25}H_{34}O_8 + H_2O$, entsteht neben Biliansäure und wird von dieser durch Kochen mit Barytwasser, wobei nur isobiliansaures Baryum ausfällt, getrennt. — Flache Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die bei 234—237° schmelzen (112, 123).

Monokaliumsalz, $K \cdot C_{25}H_{35}O_8$; schiefe, seideglänzende Platten.

Baryumsalz, $Ba_3(C_{25}H_{33}O_8)_2 + 6H_2O$.

Silbersalz, $Ag_3 \cdot C_{25}H_{33}O_8$; amorph.

Trimethylester, $C_{25}H_{33}O_8(CH_3)_3$, aus dem Silbersalz und Jodmethyl, bildet Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 98°.

Diphenyltricarbonsäure, $\overset{1}{C_6H_5}C_6H_2{<}^{COOH(2)}_{COOH(6)}-COOH(3)$ (113), entsteht beim Schmelzen von Diphenylenketondicarbonsäure, $CO{<}^{C_6H_4}_{C_6H_2(CO_2H)_2}$, mit 6 bis 7 Thln. Kali und etwas Wasser bei möglichst niederer Temperatur; sowie beim Schmelzen von Oxyisopropyldiphenylenketondicarbonsäure mit Kali. — Krystallpulver; sehr beständig gegen Hitze. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in Kohlendioxyd und Diphenyl.

Silbersalz, $Ag_3 \cdot C_{15}H_{17}O_6$.

Diphenylmethantricarbonsäure, $(COOHC_6H_4)_2CH \cdot COOH + H_2O$, entsteht bei 8—10stündigem Erhitzen von Benzhydroltricarbonsäureanhydrid (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170° (114). — Sie krystallisirt aus Wasser; schmilzt unter Zersetzung bei 218—220° und giebt das Krystallwasser über Schwefelsäure ab. 100 Thle. Wasser von 25° lösen 0·095 Thle. Säure. Geht bei 250—270° oder auch beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 100° in den Körper $C_{16}H_8O_4$ (Schmp. 260—261°) über.

Trimethylester, $C_{16}H_9O_6(CH_3)_3$, aus der Säure, Methylalkohol und Chlorwasserstoff bereitet, schmilzt bei 145°.

Benzhydroltricarbonsäure, $(COOHC_6H_4)_2 \cdot C(OH) \cdot COOH$, entsteht bei ganz kurzem Erhitzen von Diphtalylsäure, $C_{16}H_{10}O_6$, mit 40proc. Natronlauge (115); fällt man die Lösung des Natriumsalzes mit Salzsäure, so scheidet sich sogleich das

Anhydrid, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\ulcorner\text{———O———}}{C}(COOH) \cdot C_6H_4 \cdot CO$, in mikroskopischen Krystallen aus, die in kaltem Wasser und Chloroform wenig, in Alkohol und Aether reichlich löslich sind. Schmp. (bei raschem Erhitzen) 170°; zerfällt bei längerem Erhitzen auf 140—150° in Kohlendioxyd und Benzhydroldicarbonsäureanhydrid.

Dimethylester, $C_{16}H_8O_6(CH_3)_2$; glänzende Krystalle vom Schmp. 147—148°.

Diäthylester, $C_{16}H_8O_6(C_2H_5)_2$; Säulen vom Schmp. 108°.

Diphenyläthantricarbonsäure, $(COOHC_6H_4)_2 \cdot C(CH_3) \cdot COOH$, entsteht beim Behandeln einer siedenden, wässrigen Lösung von ditolylpropionsaurem Natrium mit Permanganatlösung (116). — Glänzende Krystalle vom Schmp. 253—255°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Zerfällt bei 280° in Kohlendioxyd und Diphenyläthandicarbonsäure.

Saures Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{17}H_{12}O_6$, ist leicht löslich in heissem Wasser.

Neutrales Silbersalz, $Ag_3 \cdot C_{17}H_{11}O_6$, ist ein in kochendem Wasser schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Phenenyltribenzoësäure, $C_{27}H_{18}O_6$, entsteht beim Schmelzen von Tribenzoylenbenzol, $C_6(C_6H_4CO)_3$, mit Kali (117). — Sie bildet dicke Prismen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 259—261°, die leicht löslich sind in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in Kohlendioxyd und Triphenylbenzol.

Natriumsalz, $C_{27}H_{15}Na_3O_6$.

Silbersalz, $C_{27}H_{15}Ag_3O_6$.

Laccainsäure, $C_{16}H_{12}O_8$, findet sich im Lac-dye, einem aus Gummilack dargestellten Färbelack (124). — Sie bildet ein bräunlich-rothes, aus mikroskopischen Tafeln bestehendes Pulver. Löslich in Wasser, Alkohol, Holzgeist, Aceton und Ligroïn. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 180°. Wird durch Alkalien fuchsinroth gefärbt und durch Baryt als violetter Lack gefällt; Eisensalze erzeugen schwarze Färbungen resp. Fällungen; reducirt ammoniakalische Silber-, nicht aber FEHLING'sche Lösung. Salpetersäure oxydirt zu Pikrinsäure. Färbt Zeuge wie Carminsäure.

Kaliumsalz, $K_3 \cdot C_{16}H_9O_8$ (bei 100°).

Baryumsalz, $Ba \cdot C_{16}H_{10}O_8$ (bei 100°).

Atractylsäure, $C_{30}H_{54}S_2O_{18}$, findet sich, an Kali gebunden, in der Wurzel von *Atractylis gummifera* (125). — Sehr löslich in Wasser; Kali spaltet

sie in Valeriansäure und β-Atractylsäure, die dann ihrerseits weiter zerfällt in Atractylin, $C_{20}H_{30}O_6$, und Schwefelsäure.

Kaliumsalz, $K_3 \cdot C_{30}H_{51}S_2O_{18}$, bildet kurze, prismatische Nadeln, die in Wasser und verdünntem Alkohol löslich sind und bitter schmecken; linksdrehend.

Vier- und mehrbasische Säuren

(cf. dieses Handwörterbuch Art. Malonsäure, Anhang).

Propantetracarbonsäure, $(COOH)_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH:(COOH)_2$, entsteht durch Verseifen ihres Esters mit alkoholischem Kali als dickes Oel, das beim Erhitzen auf 200—220° in Glutarsäure übergeht (126). Ihr

Teträthylester, $(COOC_2H_5)_2:CH \cdot CH_2CH:(COOC_2H_5)_2$, entsteht durch Condensation von Trioxymethylen mit Malonsäureester. — Er stellt ein dickes, farbloses, schwach riechendes Oel dar, das in reinem Zustande fast unzersetzt flüchtig ist. Siedep. unter 100 Millim. Druck 240—241°.

Butantetracarbonsäure, $(COOH)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)_2$, ist ein farbloser, dicker, allmählich krystallinisch erstarrender Syrup, der beim Erhitzen auf 200° in Adipinsäure (?) übergeht (127).

Silbersalz, $(COOAg)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOAg)_2$.

Tetraäthylester, $(COOC_2H_5)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOC_2H_5)_2$, entsteht durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonsäureester. — Farbloses Oel, das zwischen 275—280° siedet. Giebt man zu seiner Lösung in Aether eine ätherische Lösung von (2 Mol.) Natriumäthylat, so erhält man die Dinatriumverbindung, $C_{16}H_{24}Na_2O_8$, welche durch Behandeln mit Brom in Tetramethylentetracarbonsäureester (1, 1, 2, 2) übergeht.

Pentantetracarbonsäure, $(COOH)CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(COOH)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ (COOH), ist ein dicker Syrup, der durch Kochen mit Salzsäure bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung in Pentantricarbonsäure übergeht (128).

Teträthylester, $(COOC_2H_5)CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(COOC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ $(COOC_2H_5)$, entsteht durch Reaction gleicher Moleküle Carboxylglutarsäureester und β-Brompropionsäureester als farbloses, dickflüssiges Oel vom spec. Gew. 1·1084 bei 20° (Wasser von 4°). Siedep. 215° unter 13 Millim. Druck.

Tetracarbonsäure, $C_8H_{10}O_8 = \begin{matrix} CH_2 - & CH - & CH - & CH_2 \\ | & | & | & | \\ COOH & COOH & COOH & COOH \end{matrix}$ (129), entsteht durch Condensation von Natriummalonsäureester mit Aconitsäureester, sowie durch Einwirkung von Fumarsäureester auf Aethenyltricarbonsäureeeter. — Krystalle vom Schmp. 189°.

Propargylpentacarbonsäure, Propinylpentacarbonsäure, $(COOH)_2 \cdot CH \cdot C(COOH)_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (s. Art. Malonsäure, Anhang) (130).

Der Pentaäthylester, $(COOC_2H_5)_2 \cdot CH \cdot C \cdot (COOC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, hat das spec. Gew. 1·121 bei 15° (bezw. auf Wasser von 15°) und das Brechungsvermögen 156·87 (ber. 157·4) (130). Durch Verseifen mit alkoholischem Kali in der Kälte erhält man das

Kaliumsalz, $C_8H_3O_{10}K_5 + 4H_2O$, und aus demselben durch Chlorbaryum das Baryumsalz, $C_{16}H_6O_{20}Ba_5 + 4H_2O$.

Der Ester substituirt bei 70° 1 At. Wasserstoff durch Chlor. Der gechlorte Ester, $C_{18}H_{27}O_{10}Cl$, bildet mit Natriumpropinylpentacarbonsäureester den

Hexaïndekacarbonsäureester, $C_6H_4(COOC_2H_5)_{10}$, als schwach gefärbtes, dickes Oel.

Durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Natriumpropinylpentacarbonsäureester entsteht

Butonylheptacarbonsäureester, $C_4H_3(COOC_2H_5)_7$, der unter Zersetzung bei 280—285° unter 130 Millim. Druck siedet und ein Chlorsubstitutionsprodukt, $C_{25}H_{37}ClO_{14}$ bildet, welches mit Natriumbutonylheptacarbonsäureester den

Oktoïntesserakaidekacarbonsäureester, $C_8H_4(COOC_2H_5)_{14}$, als fast farbloses, sehr dickes Oel erzeugt (130).

Benzolpentacarbonsäure, $C_6H(COOH)_5 + 6H_2O$, entsteht bei der Oxydation von Pentamethylbenzol durch Permanganatlösung in der Kälte (131). Sie ist amorph und zersetzt sich beim Schmelzen. Giebt über Schwefelsäure das Krystallwasser ab. Leicht löslich in Wasser.

Silbersalz, $C_6H(COOAg)_5$, ist amorph.

Kaliumsalz ist ein Oel.

Calciumsalz, $Ca_5(C_{11}HO_{10})_2$, bildet kleine Nadeln. AHRENS.

Salicylsäure, o-Oxybenzoësäure,*) $C_7H_6O_3 = C_6H_4(OH)CO_2H$; ($CO_2H$: $OH = 1:2$). Dieselbe wurde im Jahre 1838 von PIRIA (1) entdeckt, als er aus Salicin dargestellten Salicylaldehyd mit Kali schmolz. LÖWIG und WEIDMANN (2) fanden sie neben diesem im Destillate der Blüthen von *Spiraea ulmaria*, während CAHOURS (3) und PROCTER (4) das aus *Gaultheria procumbens* gewonnene Wintergrünöl als den fast reinen Methylester der Salicylsäure erkannten. Die ihr von PIRIA (5) zugesprochene zweibasische Natur wurde von KOLBE (6) bestritten, welcher sie der Milchsäure (wie KRAUT (7) der Glycolsäure) an die Seite gestellt wissen wollte. Nach KOLBE enthält sie ein Oxyphenylradical, in welchem ein Wasserstoffatom gegen Metall austauschbar ist. Er gab ihr die Constitution einer Phenyloxydkohlensäure, welche, wie GERHARDT (18) schon beobachtet hatte, beim Erhitzen in Phenyloxydhydrat und Kohlensäure gespalten wird. Es gelang ihm im Jahre 1860, beide Spaltungsprodukte durch Vermittelung von Natrium wieder zu vereinigen (8). Diese erste Synthese führte nach weiterer Ausbildung durch KOLBE selbst (9) und später durch R. SCHMITT zu einer vorzüglichen technischen Darstellungsweise. Ihre antiseptischen Eigenschaften wurden von KOLBE im Jahre 1874 entdeckt.

*) 1) PIRIA, Ann. 30, pag. 165. 2) LÖWIG u. WEIDMANN, POGG. Ann. 46, pag. 57. 3) CAHOURS, Compt. rend. 6, pag. 853; Ann. 48, pag. 60. 4) PROCTER, Ann. 48, pag. 66. 5) PIRIA, Ann. 93, pag. 262. 6) KOLBE, Ann. 86, pag. 148, Anmerk.; KOLBE u. LAUTEMANN, Ann. 115, pag. 157. 7) KRAUT, Zeitschr. Chem. 1865, pag. 585 8) KOLBE u. LAUTEMANN, Ann. 113, pag. 126. 9) KOLBE, Journ. pr. Chem. (2) 10, pag. 89. 10) R. SCHMITT, Journ. pr. Chem. (2) 31, pag. 397. 11) K. MANDELIN, Pharm. J. Trans. (3) 12, pag. 627; J. B. 1882, pag. 1165. 12) A. B. GRIFFITHS, Chem. News 60, pag. 59; Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 466. 13) J. E. DE VRIJ, Pharm. J. Trans. (3) 2, pag. 503; BROUGHTON, Pharm. J. Trans. (3) 2, pag. 281, Jahresb. 1871, pag. 807; H. KOEHLER, Ber. 12, pag. 246. 14) H. P. PETITGREW, Pharm. J. Trans. (3) 14, pag. 167; Jahresb. 1883, pag. 1424. 15) WINCKLER, N. Jahrb. Pharm. 7, pag. 107. 16) C. J. H. WARDEN, Chem. News 45, pag. 13; Jahresb. 1882, pag. 1165. 17) PIRIA, Ann. 56, pag. 41. 18) C. GERHARDT, Ann. chem. phys. (3) 7, pag. 217; Ann. 45, pag. 19. 19) C. LÖWIG, POGG. Ann. 36, pag. 394. 20) LAPSCHIN u. TICHANOWITSCH, Jahresb. 1861, pag. 50; M. COPPOLA, Gazz. chim. ital. 8, pag. 60; POGG. Ann. Beibl. 2, pag. 353. 21) CAHOURS, Ann. chem. phys. (3) 10, pag. 327; 13, pag. 87; Ann. 52, pag. 327. 22) DELALANDE, Ann. chem. phys. (3) 6, pag. 343; Ann. 45, pag. 336. 23) ZWENGER, Ann. Suppl. 5, pag. 104. 24) KEKULÉ, Ann. 117, pag. 145. 25) V. v. RICHTER, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 456. 26) HÜBNER u. KIESOW, Ann. 162, pag. 74. 27) VOGT u. HENNIGER, Ann. 165, pag. 362.

Vorkommen. Im Pflanzenreiche findet sich die Salicylsäure frei vor: in den Blüthen von *Spiraea ulmaria* (2), in einigen Viola-Arten *(Viola avensis)* (11), in den Liliaceen der Familie *Tulipa* und *Hyacinthus* und in den Blättern von *Jucca* (12). Als Methylester kommt sie vor: in *Gaultheria procumbens* (3, 4), *G. punctata, G. leukocarpa, Andromeda Leschenaultii* (13), in *Betula lenta* (14), *Monotropa hypopitis* (15) und in *Gloriosa superba* (16).

Bildungsweisen. Die Salicylsäure entsteht:

1. Aus Saligenin (17), Salicin (18) und Salicylaldehyd (19), bei der Oxydation, Kalischmelze und Electrolyse (20).

2. Aus Indigo (21), Cumarin (22), Hydrocumarsäure (23), o-Chlorbenzoësäure, (24), o-Brombenzoësäure (25), m-Brombenzoësäure (26, 24), p-Chlortoluol-α-sulfosäure (27), Toluol- und Bromtoluolsulfosäuren (28, 29), o-Kresol (30), o-Kresolsulfosäuren, Aethylkresolsulfosäure (31), γ- und ρ-Antrachinonsulfosaurem Natrium (32) und aus Rufigallussäure (33) beim Schmelzen mit Kali.

3. Aus Anthranilsäure (34) durch Behandeln mit salpetriger Säure und aus o-Diazoamidobenzoësäure (35) durch Kochen mit Wasser.

4. Aus o-Nitrobenzoësäure (36) als Nebenprodukt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure.

5. Aus o-Chlorbenzoësäureester (37) bei der Einwirkung von Natrium.

6. Aus o-Kresolschwefelsaurem Kalium (38) bei der Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung.

7. Aus o-Oxyphenylessigsäure (39) beim Erhitzen auf 240°.

8. Aus m-oxybenzoësaurem Calcium und aus anissaurem Calcium (40) durch trockene Destillation.

9. Aus p-Oxybenzoësäure (41), durch Erhitzen des Natriumsalzes im Kohlensäurestrom auf 280—295°, neben Phenoldi- und tricarbonsäure.

10. Aus Phenol beim Schmelzen mit Kali (42), mit Soda und Kali (26), bei einer Temperatur von 193—280°; beim Erhitzen mit Kaliumbicarbonat (43) oder Ammoniumcarbonat (44) und Wasser auf 160°; beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über ein auf 200° erhitztes Gemenge von Soda und Natriumphenylat nach der Gleichung:

$$Na_2CO_3 + C_6H_5ONa + CO = C_7H_4O_3Na_2 + CHO_2Na \ (45);$$

28) ANNA WOLKOW, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 326. 29) DMOCHOWSKY, Ber. 5, pag. 333. 30) L. BARTH, Ann. 154, pag. 360. 31) HAYDUCK, Ann. 172, pag. 214; 174, pag. 344. 32) LIEBERMANN u. DEHNST, Ber. 12, pag. 1290. 33) SCHREDER, Monatsh. f. Chem. 1880, pag. 431. 34) GERLAND, Ann. 53, pag. 146; 86, pag. 147. 35) GRIESS, Ann. 117, pag. 1. 36) SANDMEYER, Ber. 18, pag. 1495. 37) G. SCHULTZ, Ann. 196, pag. 8. 38) HEYMANN u. KÖNIGS, Ber. 19, pag. 704, 3306. 39) A. BAYER u. P. FRITSCH, Ber. 17, pag. 973. 40) G. GOLDSCHMIDT u. J. HERZIG, Monatsh. f. Chem. 1882, pag. 133. 41) KUPFERBERG, Journ. pr. Chem. (2) 13, pag. 103; 16, pag. 424. 42) L. BARTH, Ann. 156, pag. 93. 43) E. DRECHSEL, Zeitschr. Chem. 1865, pag. 580. 44) SENHOFER u. BRUNNER, Wien. Acad. Ber. (2. Abthlg.) 80, pag. 504; 81, pag. 430, 1044. 45) M. SCHRÖDER, Ann. 221, pag. 41. 46) WILM u. WISCHIN, Ann. 147, pag. 154. 47) HOFMANN u. SCHOETENSACK, Ber. 18 Ref., pag. 40 (Patent). 48) TIEMANN u. REIMER, Ber. 9, pag. 1285. 49) W. PERKIN u. HODGKINSON, Chem. Soc. Journ. 37, pag. 487; Ber. 13, Ref. 1869. 50) W. HENTSCHEL, Journ. pr. Chem. (2) 27, pag. 39; DINGL. pol. J. 250, pag. 427 (Patent). 51) LEUKARDT u. M. SCHMIDT, Ber. 18, pag. 2338. 52) L. BARTH u. J. SCHREDER, Monatsh. f. Chem. 1882, pag. 799. 53) ETTLING, Ann. 53, pag. 83. 54) E. F. SMITH, Ann. Chem. Journ. 2, pag. 338; Jahresb. 1880, pag. 847. 55) F. HERRMANN, Ber. 10, pag. 646. 56) E. BAUMANN, Ber. 11, pag. 1910. 57) R. SCHMITT, DINGL. pol. J. 255, pag. 259 (Patent). 58) F. W. v. HEYDEN, Ber. 20 Ref., pag. 302 (Patent). 59) A. RAUTERT, Ber. 8, pag. 537

bei Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Phenol und Chlorameisenester bei gewöhnlicher Temperatur entsteht der Ester der Salicylsäure, $ClCO_2 \cdot C_2H_5 + C_6H_5(OH) + Na = C_6H_4(OH)(CO_2C_2H_5) + NaCl + H$ (46); beim Ueberleiten von Phosgen über Phenolnatrium unter Zusatz von Natriumhydrat und allmählich gesteigerter Temperatur (47); bei längerem Erhitzen von Phenol und Tetrachlorkohlenstoff mit alkoholischer Kalilauge auf 100°, neben p-Oxybenzoësäure (48). Phenyl- und Kresylacetat liefert beim Erwärmen mit Natrium Salicylsäure (49), neben Essigäther, Phenol und Essigsäure. Sie entsteht beim Erhitzen von Phenolnatrium mit Phenylkohlensäureester oder äthylkohlensaurem Natrium (50), von Diphenylcarbonat mit Natron (50); aus Phenylcyanat und Phenoläther (51).

11. Aus Benzoësäure durch Kalischmelze (52), aus ihrem Kupfersalz, durch trockene Destillation (53) oder Erhitzen mit Wasser auf 180° (54).

12. Aus Bernsteinsäureester bei langer Einwirkung von Natrium, neben Succinylobernsteinsäureester (55).

Darstellung, beruhend auf der KOLBE'schen (8) Synthese, nach welcher Kohlensäure auf Phenol unter Vermittelung von Natrium einwirkt und Salicylsäure erzeugt. KOLBE (8) fand bald, dass zur Vollziehung dieser Reaction metallisches Natrium nicht nothwendig sei. Im Jahre 1874 (9) giebt er zur technischen Verwendung die folgende Darstellungsweise an. Schon vorher scharf getrocknetes Phenolnatrium wird im Kohlensäurestrom erst auf 180°, dann so lange auf 220—250° erhitzt, bis kein Phenol mehr abdestillirt. Zurück bleibt basisches salicylsaures Natrium. Indessen wird nur die Hälfte des angewandten Phenols als solches gewonnen. Das zunächst nach der Gleichung: $C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_5OCO_2Na$, gebildete Phenolkohlensaure Natrium (50) lagert sich schon bei 120—130° in sein isomeres Mononatriumsalicylat um. ($C_6H_5OCO_2Na = C_6H_4 \cdot OH \cdot CO_2Na$) (56, 10). Bei der oben angeführten Temperatur von 180° jedoch vollzieht sich, noch ehe alles Phenolnatrium in Phenolkohlensaures Salz übergeführt ist, zwischen diesem unveränderten Phenolnatrium und bereits gebildetem primären salicylsaurem Natrium eine zweite Reaction, bei welcher Binatriumsalicylat und Phenol entsteht.

$$(C_6H_4OH \cdot CO_2Na + C_6H_5ONa = C_6H_4ONa \cdot CO_2Na + C_6H_5OH).$$

Um diese letzte Umsetzung zu verhindern und alles angewandte Phenolnatrium den beiden ersten Gleichungen gemäss als primäres salicylsaures Natrium zu gewinnen, wurde von R. SCHMITT (57) im Jahre 1884 das Verfahren dahin abgeändert, dass man bei gewöhnlicher Temperatur gebildetes Phenolkohlensaures Natrium auf 120—130° erhitzt. In neuerer Zeit (58)

60) Chem. Fabrik auf Aktien, vormals E. SCHERING, Ber. 17 Ref., pag. 455 (Patent). 61) HAGER, Zeitschr. f. anal. Chem. 16, pag. 259. 62) KOLBE, Journ. f. pr. Chem. (2) 14, pag. 143. 63) J. WILLIAMS, Pharm. J. Trans. (3) 8, pag. 785, 796; Jahresb. 1878, pag. 758. 64) E. EWELL u. A. B. PRESCOTT, Pharm. J. Trans. (3) 957, pag. 328; Chem. Centralbl. 1888, pag. 1596. 65) B. FISCHER, Pharm. Ztg. 34, pag. 327; Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 198. 66) HILGER, DINGL. pol. J. 256, pag. 424. 67) L. WEIGERT, Zeitschr. f. anal. Chem. 1880, pag. 45; Chem. Centralbl. 1888, pag. 151 (Ausz.). 68) ROESE, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, pag. 348. (69) G. A. HORN, Chem. Centralbl. 888, pag. 1425. 70) W. INCE, Chem. Centralbl. 1890, 1, pag. 231. 71) M. H. ELION, Rec. Trav. chim. Pays.-Bas. 7, pag. 211; Ber. 22 Ref., pag. 70. 72) L. DANESI u. MANCUSO-LIMA, Ann. chim. farm. 8, pag. 149; Chem. Centralbl. 1888, pag. 1595. 73) A. RÉMONT, Chem. Centralbl. 1881, pag. 773. 74) J. MESSINGER u. G. VORTMANN, Ber. 23, pag. 2755. 75) H. HAGER, DINGL. pol. Journ. 325, pag. 406 Ref; Pharm. J. Trans. (3) 11, pag. 158 76) VAN ITALIE, Chem. Centralbl. 1890, 1, pag 299. 77) BODDE, Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 154. 78) CURTMANN, Pharm. Rundsch. 1885, pag. 155. 79) SCHULZ, Zeitschr. f. anal. Chem. 1880, pag. 85 Ref. 80) E. ROBINET, Compt. rend. 84, pag. 132; Jahresb. 1887, pag. 1092. 81) K. MARTY, Compt. rend. 85, pag. 92; Jahresb. 1877, pag. 1092. 82) MARIGNAC, Jahresb. 1885, pag. 484. 83) A. SADEBECK, POGG. Ann. (2) 5, pag. 574. 84) W. ALEXEJEW, Journ. f. pr. Chem. (2) 25, pag. 518; Journ. d. russ. phys. chem.

wird zu dem staubtrockenen Phenolnatrium im Autoclaven unter Druck Kohlensäure zugeleitet oder feste Kohlensäure zugesetzt, nachdem man anfangs gekühlt, wird dann mehrere Stunden lang auf 120—140° erhitzt. Das gebildete Mononatriumsalicylat wird mit Salzsäure zerlegt, die stark gefärbte rohe Säure entweder durch Umkrystallisiren oder besser durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf (59) gereinigt.

Ausser diesem Verfahren haben sich noch drei andere Eingang in die Technik errungen und durch Patente geschützt: das von HENTSCHEL (50), von HOFMANN und SCHOETENSACK (47) und der SCHERING'schen Fabrik (60).

Prüfung. Reine Salicylsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure farblos auf (61). Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung auf einem Uhrglase muss sie eine rein weisse Efflorescenz geben. Die nach den angeführten Methoden aus rohem Phenol dargestellte Salicylsäure ist durch Homologe stets verunreinigt (63, 64). Diese werden durch Titration vermittelst Natronlauge und Phenolphtaleïn als Indicator bestimmt. 1 Grm. Salicylsäure erfordert zur Sättigung 726·3 Cbcm. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge, Oxytoluylsäure 659·4 und Oxyxylylsäure 603·8 Cbcm. (64).

Wesentlich auf demselben Princip beruhen die von B. FISCHER (65) angegebenen Methoden zur Bestimmung der Verunreinigungen der Handelssalicylsäure.

Nachweis. Die Salicylsäure giebt mit verdünnter Eisenchloridlösung eine violette Färbung. Freie Säuren, namentlich Essigsäure und Salzsäure beeinträchtigen die Intensität derselben. Vermittelst dieser Reaction gelingt es noch im Bier 0·1 Milligrm., im Wein 0·2 Milligrm. nachzuweisen. Bei jeder Untersuchung auf Salicylsäure vermittelst Eisenchlorid muss dieselbe der Flüssigkeit durch geeignete Lösungsmittel, welche namentlich Gerbstoffe nicht aufnehmen, entzogen werden. Aether (66), Amylalkohol, Benzin, Chloroform (67) und Schwefelkohlenstoff sind vorgeschlagen. Am besten bewährt sich ein Gemisch gleicher Theile Aether und Petroläther (68). Die filtrirte ätherische Lösung wird vom Lösungsmittel bis auf ein Geringes befreit, und der Rückstand mit Wasser und verdünnter Eisenchloridlösung versetzt. Die Salicylsäure von der Flüssigkeit durch Destillation zu isoliren, ist deshalb nicht immer angebracht, weil z. B. reine, salicylsäurefreie Biere ein Destillat geben, welches mit Eisenchlorid eine der Salicylsäurereaction ähnliche Färbung giebt (69). Beim Nachweis im Harn fügt man erst Bleiacetat hinzu, entfernt aus dem Filtrate überschüssiges Blei mit Schwefelsäure und prüft mit Eisenchlorid (80, 81). Neben Phenol wird die Salicylsäure vermittelst ihres charakteristisch riechenden Methylesters erkannt, welcher leicht beim Kochen mit wenig concentrirter Schwefelsäure und Methylalkohol entsteht (78). Die Eisenchloridreaction kann hierbei zum Nachweis angewandt werden, wenn man ihrem verschiedenen Verhalten gewissen Agentien gegenüber Rechnung trägt (75). Die beim Phenol, wie auch beim Resorcin entstehende Färbung verschwindet auf einen Zusatz von einem Tropfen Milchsäure,

---

Ges. 1883, pag. 1; Ber. 18 Ref., pag. 599. 85) E. BOURGOIN, Ann. chem. phys. (5) 13, pag. 400; 15, pag. 161; Bull. soc. chim. (2) 32, pag. 390; Jahresb. 1878, pag. 58. 86) H. OST, Journ. f. pr. Chem. (2) 17, pag. 228. 87) H. W. LANGBECK, Rep. anal. Chem. 1884, pag. 177. 88) B. KOHLMANN, Journ. f. pr. Chem. (2) 14, pag. 286. 89) J. C. TESH, Pharm. J. Trans. (3) 7, pag. 429; Jahresb. 1875, pag. 571. 90) W. OSTWALD, Journ. f. pr. Chem. (2) 32, pag. 344. 91) W. N. HARTLEY, Chem. Soc. Journ. 53, pag. 641, 656, 664; Ber. 21 Ref., pag. 690. 92) F. STOHMANN, Journ. f. pr. Chem. (2) 31, pag. 303. 93) BERTHELOT u. WERNER, Compt. rend. 100, pag. 1568; 101, pag. 290; Jahresb. 1885, pag. 172, 210. 94) BERTHELOT u. RECOURA, Compt. rend. 104, pag. 157; Jahresb. 1887, pag. 251. 95) WERNER, Bull. soc. chim. 46, pag. 275; Ber. 19 Ref., pag. 868. 96) KOLBE, Journ. pr. Chem. (2) 17, pag. 347. 97) A. B. GRIFFITHS, Chem. News 53, pag. 28; Ber. 19 Ref., pag. 215. 98) E. LUDWIG, Chem. Centr. 1888, pag. 1474. 99) J. PAULI, Chem. Centralbl. 1880, pag. 152 Ref. 100) CH. LIVON, Compt. rend. 89, pag. 956; Jahresb. 1879, pag. 996; Compt. rend. 90, pag. 321; Jahresber. 1880, pag. 1124. 101) C. VIRCHOW, Zeitschr. f. physiol. Chem. 6, pag. 78. 102) CH. LIVON u. J. BERNARD, Compt. rend. 87, pag. 218; Jahresb. 1878, pag. 1011. 103) H. KOLBE, Journ. f. pr. Chem. (2) 10, pag. 89; 11, pag. 9; 12, pag. 161. 104) W. KNOP, Journ. f. pr. Chem. (2) 10, pag. 351. 105) J. MÜLLER, Journ. f. pr. Chem. (2) 10, pag. 444. 106) F. v. HEYDEN, Ber. 7, pag. 1525. 107) H. ENDEMANN, Am. Chemist. 6, pag. 46, 121, 161; Jahresb. 1875,

während die von Salicylsäure hervorgerufene bleibt (76). Vom Resorcin lässt die Salicylsäure sich ausserdem noch durch ihr Verhalten gegen unterchlorigsaures Natron unterscheiden, welches ersterem eine violette schnell durch Gelb in Dunkelbraun übergehende Färbung ertheilt, letztere dagegen nicht färbt (77). Auch die smaragdgrüne Färbung, welche Kupfersulfat Lösungen der Salicylsäure verleiht, kann zum Nachweis dienen. Am empfindlichsten ist die von MILLON angegebene Prüfung auf Salicylsäure, nach welcher selbst in der allerstärksten Verdünnung durch eine 10 proc. Lösung von Quecksilbernitrat in verdünnter Salpetersäure noch eine intensiv rothe Färbung entsteht (70).

Die quantitative Bestimmung geschieht durch Titration mit Natronlauge, wobei Phenolphtaleïn als Indikator dient, ferner kolorimetrisch (71, 72, 73) und vermittelst Ueberführung der Salicylsäure durch Bromwasser in Tribromphenolbromid. Hierbei werden 4 Mol. HBr in Freiheit gesetzt:

$$C_6H_4OH\cdot COOH + 4Br_2 = C_6H_2Br_3OBr + CO_2 + 4HBr.$$

Hinzugefügtes Jodkalium setzt sich mit diesem und dem überschüssigen Brom unter Entbindung von Jodwasserstoff und Jod um. Nach Entfernung des letzteren durch Natriumhyposulfit, wird durch jodsaures Kali abermals Jod abgeschieden, ($JKO_3 + 6HJ = KJ + 3H_2O + 3J_2$), das mit unterschwefligsaurem Natron titrirt werden kann. Die Umrechnung auf Salicylsäure ergiebt sich aus den angeführten Gleichungen (71). MESSINGER und VORTMANN (74) geben zu einer auf 50—60° erwärmten alkalischen Salicylsäurelösung, welche mindestens 4 Mol. Natron auf 1 Mol. Salicylsäure enthält, $\frac{1}{10}$ normale Jodlösung hinzu. Zur Bildung eines hochroth gefärbten Niederschlages werden 6 At. Jod verbraucht. Nach dem Erkalten wird mit Schwefelsäure angesäuert, auf ein bestimmtes Maass verdünnt und in einem aliquoten Theile des Filtrats der Ueberschuss an Jod durch Titration bestimmt. Die verbrauchte Menge Jod mit dem Faktor 0·18132606 multiplicirt, ergiebt die Menge an reiner Salicylsäure.

Eigenschaften. Die Salicylsäure krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln (1), aus Alkohol in monoklinen Prismen (21, 82, 83), welche den Schmelzpunkt 158° (46) besitzen. Vorsichtig erhitzt, sublimirt sie unzersetzt in weissen, langen Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, leichter in heissem. 100 Thle. siedendes Wasser lösen 8·67 Thle. (84); über 100° erhitztes Wasser löst Salicylsäure in jedem Verhältniss (84). Eine Tabelle ihrer Löslichkeit in Wasser hat BOURGOIN aufgestellt (85). Sie besitzt Neigung zur Bildung übersättigter, wässeriger Lösungen (86). Sie ist leicht in Chloroform löslich, sehr leicht in Alkohol (85), Aether (85, 68) und Aceton, sehr schwer in Petroläther (68). Löslichkeit in ätherischen Oelen (87)

pag. 572: Am. Chemist. 6, pag. 281; Jahresb. 1876, pag. 953; Journ. pr. Chem. (2) 12, pag. 260. 108) L. BUCHHOLTZ, Am. Chemist. 6, pag. 185; Jahresb. 1875, pag. 889. 109) C. NEUBAUER, Journ. pr. Chem. (2) 11, pag. 1, 354; 12, pag. 331. 110) ZÜRN, Journ. pr. Chem. (2) 11, pag. 215. 111) R. GODDEFROY, Mon. sc. (3) 5, pag. 937; Jahresb. 1875, pag. 894. 212) W. KNOP, N. Rep. Pharm. 24, pag. 108. Mon. sc. (3) 5, pag. 665; Jahresb. 1875, pag. 894. 113) H. KOLBE u. E. v. MEYER, Journ. f. pr. Chem. (2) 12, pag. 133, 178; 13, pag. 106; 21, pag. 385. 114) W. HEMPEL, Ber. 8, pag. 1675; 13, pag. 994. 115) SALKOWSKI, DINGL. pol. J. 217, pag. 254. 116) R. WAGNER, DINGL. pol. J. 217, pag. 316. 117) S. BIDWELL, Pharm. J. Trans. (3) 6, pag. 746; Jahresb. 1876, pag. 955. 118) H. LAJOUR, Monit. scientif. (3) 6, pag. 909; Jahresb. 1876, pag. 955. 119) C. O. CECH, Jahresb. 1877, pag. 1179. 120) NESSLER, DINGL. pol. J. 223, pag. 441. 121) C. KRAUCH, Landw. Versuchsst. 33, pag. 77. 122) H. SCHIFF, Ber. 11, pag. 1528. 123) F. v. HEYDEN, DINGL. pol. J. 229, pag. 276; Jahresb. 1878, pag. 1159, 1161. 124) J. ECKART, Industriebl. 1878, pag. 235. 125) A. SCHLUMBERGER, L'acide salicylique, Poissy 1878. 126) Société d'Hygiène, Chem. Ztg. 1880, pag. 82. 127) E. ROBINET, Monit. scientief. (3) 11, pag. 537; Jahresb. 1881, pag. 1065. 128) E. v. MEYER, Journ. pr. Chem. (2) 22, pag. 108. 129) M. HAMLET, Chem. Soc. J. 39, pag. 326; Jahresb. 1881, pag. 1142. 130) F. HATTON, Chem. Soc. J. 39, pag. 247; Jahresb. 1881, pag. 1142. 131) K. PORTELE, Landw. Vers-Stat. 27, pag. 143. 132) R. KOCH, Monit. scientif (3) 12, pag. 423; Jahresb. 1882, pag. 1240. 133) ROBINET u.

und Salzlösungen (88, 89). Ihre electrische Leitungsfähigkeit untersuchte OSTWALD (90), das Absorptionsspectrum der natürlichen und künstlichen Säure HARTLEY (91), und die thermischen Constanten bestimmten STOHMANN (92), BERTHELOT (93, 94) und WERNER (93, 95). Die Salicylsäure besitzt einen süsslichen Geschmack und reizt den Schlund (1). In kleinen Quantitäten eingenommen, ist sie dem menschlichen Organismus meist unschädlich (96), empfindlichen Naturen jedoch nicht zu empfehlen (97, 98). Die Wirkung der Salicylsäure auf den Organismus ist von PAULI (99), LIVON (100, 102), und VIRCHOW (101) untersucht. Auf Mikroorganismen wirkt sie tötlich. Ueber ihre Anwendung als Antisepticum vergl. (98, 103—148).

Verhalten. Im Besitze zweier verschiedenartiger Hydroxylgruppen, bildet die Salicylsäure 3 Reihen von Alkylverbindungen: »Aethersäuren, Ester und Aetherester«, aber, da die Phenylate nicht darstellbar sind, nur 2 Arten von Salzen, »neutrale und basische«. Saure Salze sind zwar auch bekannt, doch entstehen dieselben durch Vereinigung eines Moleküls des neutralen Salzes mit einem Mol. Säure. In Phenol und Kohlensäure zerfällt die Salicylsäure: beim raschen Erhitzen für sich allein, bei längerem Erhitzen im Rohr mit Wasser auf 220—230°, leichter beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure auf 140—150° (150) oder mit syrupdicker Phosphorsäure auf 120° (151). Auch trockenes Ammoniak und Rhodankalium bewirken eine Spaltung im gleichen Sinne (152). Bei der trockenen Destillation entsteht ausserdem noch Diphenylenketonxyd, $C_6H_4{<}{}^{CO}_{O}{>}C_6H_4$) (153). Chromsäure zerstört die Salicylsäure leicht. Oxydationsprodukte sind Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensaure (154, 155, 156). Natriumamalgam wirkt nur bei sauer gehaltener Lösung unter Bildung eines Harzes (157) ein. Aus der Säure kann der Aldehyd nicht durch Destillation des Calciumsalzes mit ameisensaurem Calcium erhalten werden, da hierbei unter Kohlensäureabspaltung Phenol entsteht. Dagegen bildet sich nach dieser Methode der Aethylsalicylaldehyd aus salicyläthyläthersaurem Calcium (158). Ueber die Untersuchungen der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure siehe Salicylphosphorsäuren zur Geschichte derselben, vergl. (164, 165, 166, 167,

PELLET, Compt. rend. 94, pag. 1322; Jahresb. 1882, pag. 1242. 134) GAYON u. DUPETIT, Compt. rend. 95, pag. 644; Jahresb. 1882, pag. 1235. 135) W. HAGEMANN, Landw. Vers.-Stat. 28, pag. 201. 136) A. MAYER, DINGL. pol. J. 247, pag. 376. 137) HEINZELMANN, DINGL. pol. Journ. 248, pag. 464; 249, pag. 227. 138) BUNGENER u. FRIES. DINGL. pol. J. 249, pag. 133. 139) S. MIQUEL, Monit. scientif. (3) 14, pag. 170; Jahresb. 1884, pag. 1525. 140) L. PHIPSON, Chem. News 49, pag. 198; Jahresb. 1884, pag. 1531. 141) J. A. BARRAL, Chem. Centralbl. 1884, pag. 448 Ref. 142) HOLZEN, DINGL. pol. J. 256, pag. 423 Ref. 143) SCHWARZ, DINGL. pol. Journ. 256, pag. 424 Ref. 144) R. DUYZAU, Am. Chemist. J. 7, pag. 62. 145) A. B. GRIFFITHS, Chem. News 53, pag. 28; Ber. 19 Ref., pag. 215. 146) E. SAMTER, Chem. Centralbl. 1888, pag. 800. 147) L. RÖSLER, Chem. Centralbl. 1888, pag. 1474. 148) E. LUDWIG, Chem. Centralbl. 1888, pag. 1474. 149) N. MENSCHUTKIN, Ber. 15, pag. 165. 150) C. GRAEBE, Ann. 139, pag. 142. 151) B. VAUGEL, Ber. 13, pag. 355. 152) H. J. SMITH, Journ f. pr. Chem. (2) 16, pag. 218. 153) A. KLEPL, Journ. f. pr. Chem. (2) 25, pag. 464; 28, pag. 217. 154) K. KRAUT, Ann. 150, pag. 1. 155) ERLENMEYER, Ber. 9, pag. 273. 156) C. LEUKEN, Arch. Pharm. (3) 20, pag. 518. 157) A. VON DEN VELDEN, Journ. pr. Chem. (2) 15, pag. 151. 158) C. GÖTTIG, Ber. 10, pag. 9. 159) COUPER, Compt. rend. 46, pag. 1107; Ann. 109, pag. 369. 160) R. ANSCHÜTZ, Ann. 228, pag. 308. 161. R. ANSCHÜTZ u. G. DUNNING-MOORE, Ann. 239, pag. 314. 162) R. ANSCHÜTZ u. W. O. EMERY, Ann. 239, pag. 301. 163) J. CHASANOWITSCH,

24 und 8). Phosphorpentabromid bildet Monobromsalicylsäure (168), Phosphortrichlorid das Chlorid $C_7H_4O_3PCl$ (162), Phosphortribromid das Bromsalicylsäureanhydrid. Phosphoroxychlorid wirkt wasserentziehend, es entstehen Anhydride der Salicylsäure und Diphenylenketon (8, 169) und Hydroxydiphenylenketon (169). Anhydride neben Säurederivaten der Salicylsäure entstehen auch durch Säurechloride. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht Diphenylenketonoxyd (170). Halogene wirken substituirend. Es entstehen Mono- und Disubstitutionsprodukte oder substituirte Phenole. Ueberschüssiges Bromwasser erzeugt Tribromphenolbromid (171, 71). Salpetersäure nitrirt ein- und zweifach, bei stärkerer Einwirkung unter Kohlensäureabspaltung zwei- und dreifach. Salpetrige Säure bildet die beiden Mononitrosalicylsäuren neben etwas Salicylsäurealdehyd, der auch beim Behandeln verdünnter Salicylsäurelösungen mit Salpetersäure entsteht (172). Mit concentrirter Schwefelsäure entstehen zwei Monosulfosäuren, mit Chlorsulfonsäure Mono- und Disulfosäure, mit Chlorschwefel Dithiosalicylsäure. Beim Erhitzen mit Chloroform und Alkali entstehen α- und β-Phenoldicarbonsäuren (173). Diese und Phenoltricarbonsäuren entstehen auch beim Erhitzen von Dinatriumsalicylat im Kohlensäurestrom auf 300° (174). Erhitzen mit Schwefelsäure und Ferrocyankalium oder Ameisensäure, oder mit Oxalsäure und Glycerin führt zur Bildung von Phtalsäure (175). Mit Phenolen condensirt sie sich, so mit Phenol selbst zu Dioxybenzophenon, mit Resorcin zu Trioxybenzophenon (176), bei Anwendung von Chlorzink oder Essigsäureanhydrid unter Bildung eines braunrothen Farbstoffes bezw. von Oxyxanthonen (177). Anilin wirkt beim Erwärmen mit Phosphortrichlorid auf Salicylsäure ein, wobei deren Anilid entsteht. Mit Diazoverbindungen entstehen leicht Azokörper. Aus dem thierischen Organismus wird sie theils unverändert, theils in Salicylursäure verwandelt, ausgeschieden (178, 179), und zwar quantitativ, Trennung beider Säuren (180).

Anwendung. Als Arzneimittel werden hauptsächlich verwendet die freie Säure, ihr Natrium- und Quecksilbersalz, sowie ihr Phenylester. Ihr Verbrauch im Gewerbe beruht meist auf ihren antiseptischen Eigenschaften. Diese besitzt jedoch nur die freie Säure und es ist daher bei ihrer Verwendung darauf zu achten, dass die aseptisch zu machenden Substanzen nicht Säure binden, also nicht freie Alkalien oder Salze schwacher Säuren enthalten (107, 181). Most und Bierwürze

---

Ber. 20, pag. 1164. 164) Chiozza, Ann. 83, pag. 317. 165) Limpricht u. v. Uslar, Ann. 102, pag. 264. 166) Gerhardt, Compt. rend. 38, pag. 32; Ann. 89, pag. 366. 167) Drion, Compt. rend. 39, pag. 122; 46, pag. 1238; Ann. 92, pag. 313; 109, pag. 373. 168) L. Henry, Ber. 2, pag. 274. 169) R. Richter, Journ. pr. Chem. (2) 23, pag. 349; 28, pag. 273. 170) W. H. Perkin, Chem. Soc. journ. 43, pag. 35; Ber. 16, pag. 339. 171) R. Benedict, Ber. 12, pag. 1006. 172) L. Phipson, Compt. rend. 84, pag. 1034; Jahresb. 1877, pag. 613. 173) G. Hasse, Ber. 10, pag. 2185. 174) H. Ost, Journ. f. pr. Chem. (2) 14, pag. 93. 175) A. Guyard, Bull. soc. chim. (2) 29, pag. 247; Jahresb. 1878, pag. 788. 176) A. Michael; Ber. 14, pag. 656; Am. Chemist. J. 5, pag 81. 177) C. Zulkowsky, Monatsh. f. Chem. 1884, pag. 221. 178) Bertagnini, Ann. 97, pag. 248. 179) Baumann u. Herter, Zeitschr. physiol. Chem. 1, pag. 244. 180) U. Mozzo, Ber. 23 Ref., pag. 178. 181) A. Schultz, Journ. f. pr. Chem. (2) 21, pag. 380 Ref. 182) H. Kolbe, Journ. f. pr. Chem. (2) 21, pag. 443. 183) Fr. Mohr, Zeitschr. Anal. Chem. 14, pag. 79. 184) H. Bornträger, Zeitschr. Anal. Chem. 27, pag. 79. 185) R. Kissling, Zeitschr. Anal. Chem. 24, pag. 585 Ref.; B. Bally, Zeitschr. Anal. Chem. 24, pag. 586 Ref. 186) H. Weiske, Journ. f. pr. Chem. (2) 12, pag. 157. 187) J. T. Dunn, Pharm. J. Trans. (3) 8, pag. 1030; Jahresb. 1878, pag. 1055. 188) G. Bruel, Compt. rend. 97, pag. 954; Jahresb. 1883, pag. 1564. 189) H. Ost, Journ. f. pr. Chem. (2) 11, pag. 385. 190) W. H. Perkin, Chem. News 18, pag. 110; Zeitschr. f. Chem. 1869, pag. 126. 191) Ber. 22 Ref., pag. 622 (Patent). 192) E. Hoffmann, Arch.

enthalten Säure absorbierende Substanzen (142, 181, 182). Auch von Harnstoff und Gelatine wird Salicylsäure gebunden (181). Ihre häufige Verwendung im Gährungsgewerbe siehe (103, 109, 120, 116, 123, 125, 128, 113, 133, 114, 137, 141, 143, 145). Nicht verwendbar ist die Salicylsäure zur Conservirung von Milch, Butter (123, 131, 135, 136) und Fleisch (113, 116, 124). In der Gerberei wird sie zum Entkalken von Fellen gebraucht (318). Eine ausgedehnte Verwendung findet sie in der Farbstoffchemie. Ferner werden Titrirflüssigkeiten (183, 184) mit ihr haltbar gemacht, desgleichen auch Lackmustinctur (185). Die Verwendung ihres Eisensalzes an Stelle von Lackmustinktur als Indicator (186) ist nach DUNN unvortheilhaft (187), dagegen ist ihr Natriumsalz zum Titriren von Eisen in Anwendung gebracht worden (188).

Salze der Salicylsäure. Die Salicylsäure bildet neutrale, saure und basische Salze. Die sauren sind eine Vereinigung von 1 Mol. neutralen Salzes und 1 Mol. Säure. Die basischen Salze werden durch Kohlensäure in neutrale verwandelt.

Das neutrale Kaliumsalz, $C_6H_4(OH)CO_2K + \frac{1}{2}H_2O$, Nadeln, entsteht beim Auflösen von Salicylsäure in kohlensaurem Kali. Der nach dem Eindampfen hinterbliebene Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, Verdunsten desselben im Vacuum (21). Phenolkalium im Kohlensäurestrom auf 150° (9, 189) erhitzt, liefert gleichfalls das Salz der Salicylsäure, bei höherem Erhitzen (220°) geht die Hydroxylgruppe in Parastellung über, indem 2 Mol. des neutralen Salzes in basisch p-oxybenzoësaures Kalium, Phenol und Kohlensäure übergeführt werden. Beim Arbeiten in Druckgefässen geschieht die Umwandlung in die Parasäure, ohne dass ein Theil in Phenol und Kohlensäure zerfällt (191). Basisch p oxybenzoësaures Kali entsteht auch, wenn Salicylsäure mit 2 Mol. Kalihydrat auf 220° erhitzt wird. Mit 3—4 Mol. Kalihydrat erhitzt, findet Zersetzung in Phenol und Kohlensäureester erst bei 300° statt, während bei Anwendung von 6 Mol. die Salicylsäure selbst bei dieser Temperatur unverändert bleibt (189).

Das saure Salz hat die Zusammensetzung $C_6H_4(OH)CO_2K + C_7H_6O_3$, krystallisirt aus der concentrirten alkoholischen Lösung des neutralen Salzes und der Säure in grossen, rhombischen Krystallen.

Das basische Salz, $C_6H_4(OK)CO_2K$, löst sich leicht in Alkohol (190).

Das neutrale Natriumsalz, $C_6H_4(OH)CO_2Na$, ein in Wasser leicht lösliches Pulver, entsteht beim Erhitzen von Phenolnatrium und Kohlensäure auf 120—140°. Auf 220° erhitzt, geht es in das basische Salz über, $2C_6H_4(OH)CO_2Na = C_6H_4(ONa)CO_2Na + C_6H_4OH + CO_2$. Niemals entsteht hierbei ein Salz der Parasäure, vielmehr verwandelt sich p-oxybenzoësaures

Pharm. (3) 12, pag. 226, 443. 193) H. MILONE, Gazz. chim. ital. 15, pag. 219; Jahresb. 1885, pag. 1476. 194) F. v. HEYDEN's Nachfolger, Chem. Centralbl. 1888, pag. 721, 1162 Ref. 195) L. VAN ITALLIE, Pharm. Ztg. 1889, pag. 131 Ref. 196) F. VIGIER, Pharm. J. Trans. (3) 8, pag. 692; Jahresb. 1878, pag. 759. 197) LAJOUX u. GRANDVAL, Pharm. J. Trans. (3) 12, pag. 763; Jahresb. 1882, pag. 908. 198) B. FISCHER, Chem. Centralbl. 1888, pag. 1417 Ref. 199) K. SZADEK, Chem. Centralbl. 1888, pag. 229 Ref. 200) S. ARANJO, Chem. Centralbl. 1888, pag. 611 Ref. 201) L. WOLFF, Pharm. J. Trans. (3) 14, pag. 508; Jahresb. 1883, pag. 1137. 202) S. BARILARI, Gazz. chim. ital. 7, pag. 358; Jahresb. 1877, pag. 747. 203) H. KUPFERBERG, Journ. f. pr. Chem. (2) 16, pag. 424. 204) F. GUTHRIE, Phil. Mag. (5) 18, pag. 22, 105; Jahresb. 1884, pag. 133. 205) G. FRIESE, Ber. 14, pag. 2805. 206) FORST u. BÖHRINGER, Ber. 15. pag. 1658. 207) O. HESSE, Ann. 214, pag. 9. 208) A. LADENBURG, Ber. 13, pag. 106, 1083. 209) POWER u. WERBKE, Pharm. J. Trans. (3) 18, pag. 349; Chem. Centralbl. 1888, pag. 1547. 210) BROUGHTON, N. Rep. Pharm. 25, pag. 311; Jahresb. 1876, pag. 588. 211) H. KOPP, Ann. 94, pag. 301. 212) RAMSAY u. YOUNG, Chem. Soc. J. 47, pag. 649; Jahresb. 1885, pag. 119. 213) MENDELEJEFF, Compt. rend. 50, pag. 52; Jahresb. 1860, pag. 7. 214) DELFFS, Ann. 92, pag. 278. 215) BERTHELOT, Compt. rend. 101, pag. 651; Jahresb. 1885, pag. 169. 216) CAHOURS, Ann. chim. phys. (3) 10, pag. 327. 217) E. WAGNER, Journ. f. pr. Chem. (2) 27, pag. 212. 218) GERHARDT, Compt. rend. 38, pag. 32; Ann. chim. phys. (3) 45, pag. 104;

Natrium, auf 290° im Kohlensäurestrom erhitzt, unter Abspaltung von Phenol und Kohlensäure in basisches Natriumsalicylat.

Das saure Natriumsalz, $C_6H_4(OH)CO_2Na + C_7H_6O_3$, bildet stark durchsichtige Krystalle (192) oder kahnförmige Blättchen.

Das basische Natriumsalz, $C_6H_4(ONa)CO_2Na$, entsteht, wenn gleiche Moleküle der Säure und Natrium in heisser alkoholischer Lösung zusammengebracht werden.

Das neutrale Lithiumsalz (157) zeigt beim Erhitzen dasselbe Verhalten wie das Natriumsalz.

Das saure Lithiumsalz bildet Octaëder oder kurze rhombische Prismen (192).

Das neutrale Rubidiumsalz (157) entsteht durch Umsetzung von salicylsaurem Barium und schwefelsaurem Rubidium.

Neutrales Ammoniumsalz (21), $C_6H_4(OH)CO_2NH_4$, seideglänzende Schuppen oder monokline Nadeln vom Schmp. 126°.

Neutrales Calciumsalz, $[C_6H_4(OH)CO_2]_2Ca + 2H_2O$ (21 193). Grosse, leicht ösliche Octaëder. Beim Kochen mit Calciumsaccharat geht es in das basische Salz über (5).

Das basische Calciumsalz, $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO_2\\O\end{matrix}\!>\!Ca + H_2O$, entsteht auch beim Kochen von Salicylsäure mit überschüssiger Kalkmilch. Es bildet ein sandiges, alkalisch reagirendes, in Wasser fast unlösliches Krystallpulver.

Das Strontiumsalz, $[C_6H_4(OH)CO_2]_2Sr + 2H_2O$, aus Strontiumcarbonat, bildet grosse glänzende Krystalle (193).

Das Bariumsalz, $[C_6H_4(OH)CO_2]_2Ba + H_2O$ (21, 193). Strahlenförmig vereinigte, seideglänzende Nadeln. Das schwer lösliche basische Salz, $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO_2\\O\end{matrix}\!>\!Ba + 2H_2O$, Blättchen oder Nadeln, wird vermittelst Barytwasser erhalten (5).

Aus dem Bariumsalz stellt man vermittelst ihrer Sulfate das Magnesium-, Zink-, Cadmium- und Kupfersalz dar.

Magnesiumsalz, $[C_6H_4(OH)CO_2]_2Mg + 4H_2O$. Feine, leicht lösliche Nadeln (193, 194).

Zinksalz. $[C_6H_4(OH)CO_2]_2Zn + 2H_2O$, glänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln (193); auch in Alkohol löslich (195). Mit $3H_2O$ krystallisirt es in langen, seideglänzenden Nadeln (196). Beim Eindampfen der wässrigen Lösungen entsteht schwer lösliches basisches Salz.

Cadmiumsalz, $[C_6H_4(OH)CO_2]_2Cd + H_2O$, bildet Nadeln (193).

Ann. 89, pag. 360. 219) E. LAUTEMANN, Ann. 125, pag. 13. 220) CAHOURS, Journ. f. pr. Chem. 49, pag. 262. 221) M. LABORDE, Monit. scientif. (4) 31, pag. 13. 222) H. ENDEMANN, Am. Chemist. 7, pag. 217; Jahresb. 1876, pag. 329. 223) PRÄTORIUS-SEIDLER, Journ. f. pr. Chem. (2) 21, pag. 138. 224) G. W. A. KAHLBAUM. Ber. 17, pag. 1260. 225) BALZ, Journ. f. pr. Chem. 47, pag. 419. 226) A. CAHOURS, Compt. rend. 77, pag. 749; Jahresb. 1874, pag. 333. 227) L. GILMER, Ann. 123, pag. 377. 228) A. MAYER, Compt. rend. 59, pag. 444; Journ. f. pr. Chem. 93, pag. 315. 229) GÖTTIG, Ber. 10, pag. 1817. 230) A. MICHAEL, Am. Chem. J. 5, pag. 173. 231) M. LESNIK, Ber. 21 Ref., pag. 755. 232) BARDUZZI, Chem. Centralbl. 1888, pag. 803. 233) G. WILLENZ, Chem. Ztg. 11, pag 1497; 12, pag. 5. 234) PINET, Compt. rend. soc. biolog. 1886, pag. 450; Ber. 20 Ref., pag. 295. 235) R. SEIFERT, Journ. f. pr. Chem. (2) 31, pag. 472. 236) v. NENCKI u. v. HEYDEN, Ber. 20 Ref., pag. 351 (Patent). 237) v. NENCKI u. v. HEYDEN, Zeitschr. angew. Chem. 1888, pag. 432 (Patent). 238) H. ECKENROTH, Arch. Pharm. (3) 24, pag. 928. 239) Chem. Fabrik, vorm. HOFMANN u. SCHÖTENSACK, Ber. 20 Ref., pag. 352 (Patent). 240) C. GRÄBE, Ber. 21, pag. 503. 241) v. NENCKI u. v. HEYDEN Nachfolger, Ber. 22 Ref., pag. 309 (Patent). 242) GRÄBE u. FEER, Ber. 19, pag. 2612, 243) C. GRÄBE, Ann. 136, pag. 124; 139, pag. 134. 244) A. FÖLSING, Ber. 17, pag. 486. 245) C. GRÄBE, Ann. 142, pag. 327. 246) J. SPICA, Gazz. chim. ital. 9, pag. 433; Ber. 12, pag. 2367. 247) G. EBERT, Ann. 216, pag. 150. 248) LIMPRICHT, Ann. 98, pag. 256; 99, pag. 249. 249) G. GOETTIG, Ber. 9, pag. 1473. 250) S. SCICHILONE, Gazz. chim. ital. 12, pag. 449; Jahresb. 1882, pag. 910. 251) A. WEDDIGE, Journ. f. pr. Chem. (2) 21, pag. 127.

Kupfersalz, $[C_6H_4(OH)CO_2]_2Cu + 2H_2O$. Lange, grünlich blaue Nadeln, in Wasser leicht löslich; beim Erhitzen mit diesem in das schwer lösliche, basische Salz, $C_6H_4{<}^{CO_2}_{O}{>}Cu + H_2O$, übergehend (5), welches ein leichtes, gelblich grünes Pulver darstellt.

Mit basischem Kaliumsalicylat bildet es ein Doppelsalz,

$$C_6H_4{<}^{CO_2}_{O}{>}Cu + C_6H_4(OK)CO_2K + 2H_2O$$

(5). Dargestellt aus weinsaurem Kupfer, concentrirter Kalilauge und fester Salicylsäure. Aus heissem, nicht kochendem Wasser umkrystallisirt, bildet es smaragdgrüne, rhombische Tafeln, zersetzbar durch kochendes Wasser. Aus seiner Lösung fällt Chlorbarium das Kupferbariumdoppelsalz, $C_6H_4{<}^{CO_2}_{O}{>}Cu + C_6H_4{<}^{CO_2}_{O}{>}Ba + 2H_2O$.

Das Silbersalz, $C_6H_4(OH)CO_2Ag$. Kleine, glänzende Nadeln (21).

Das neutrale Quecksilbersalz (197), $[C_6H_4(OH)CO_2]_2Hg$, aus Natriumsalicylat und salpetersaurem Quecksilberoxyd; weisser Niederschlag. Durch Behandlung mit Aether entsteht das basische Salz, $C_6H_4{<}^{CO_2}_{O}{>}Hg$ (197), welches auch durch Fällen heisser Natriumsalzlösung mit Quecksilberchlorid (197), oder durch Behandeln von frisch gefälltem Quecksilberoxyd mit alkoholischer Salicylsäure erhalten wird (198). Weisses, amorphes, in Wasser schwer lösliches (197, 194, 199) Pulver. Arzneimittel (199, 200).

Das neutrale Bleisalz, $[C_6H_4(OH)CO_2]Pb + \frac{1}{2}H_2O$ (21). Aus salicylsaurem Ammonium und Bleiacetat; durchsichtige Krystalle, welche beim Kochen mit Wasser theilweise, beim Kochen mit Bleiessig vollkommen in das basische Salz, $C_6H_4{<}^{CO_2}_{O}{>}Pb$, übergehen (5). Weisses Krystallpulver. Fügt man zur kochenden Lösung des neutralen Salzes Ammoniak hinzu, so scheidet sich ein basisches Salz der Zusammensetzung $2C_6H_4{<}^{CO_2}_{O}{>}Pb + 3PbO$ in Blättchen aus (5).

Das Wismuthsalz, $C_6H_4(OH)CO_2BiO$, stellt ein körniges Pulver dar (201).

Neutrales salicylsaures Wismuth (309), $Bi(C_7H_5O_3)_3 + 4H_2O$. Aus Wismuthchlorid und Natriumsalicylat, beide in gesättigter Salkmiaklösung. Mikroskopische Prismen.

Neutrales Thalliumsalz, $C_6H_4(OH)CO_2Tl$, Nadeln, aus dem Carbonat erhalten (157). Das basische Salz entsteht aus dem neutralen durch Zusatz von Thalliumhydrat in heisser

---

252) P. GRIESS, Ber. 21, pag. 978. 253) W. H. PERKIN, Ann. 148, pag. 27. 254) WALLACH u. HUNÄUS, Ann. 193, pag. 41. 255) BAUMANN, Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, pag. 345; Ber. 11, pag. 1914. 256) E. JAHNS, Arch. Pharm. (3) 12, pag. 212. 257) GERHARDT, Ann. chim. phys. (3) 37, pag. 285; Ann. 87, pag. 159. 258) H. v. GILM, Ann. 112, pag. 180. 259) C. KRAUT, Arch. Pharm. (2) 96, pag. 271. 260) M. SENFF, Ann. 208, pag. 273. 261) A. RÖSSING, Ber. 17, pag. 2995. 262) C. SCHOTTEN, Ber. 21, pag. 2252. 263) C. BERTAGNINI, Ann. 97, pag. 248. 264) G. PELLIZZARI, Gazz. chim. ital. 15, pag. 570; Jahresb. 1885, pag. 1460; Ann. 232, pag. 155. 265) L. CARIUS, Ann. 129, pag. 11. 266) A. PINNER, Ber. 23, pag. 2952. 267) H. SCHIFF, Ber. 4, pag. 969; Ann. 163, pag. 218. 268) C. GRÄBE, Ann. 254, pag. 265. 269) JEANRENAUD, Ber. 22, pag. 1270. 270) A. BEHR u A. VAN DORP, Ber. 12, pag. 398. 271) A. G. PERKIN, Chem. soc. J. 43, pag. 193; Ber. 16 Ref., pag. 1378. 272) C. ARBENZ, Ann. 257, pag. 76. 273) V. MERZ u. W. WEITH, Ber. 14, pag. 187. 274) M. SALZMANN u. H. WICHELHAUS, Ber. 10, pag. 1397. 275) KOLBE u. LAUTEMANN, Ann. 115, pag. 197. 276) R. RICHTER, Journ. f. pr. Chem. (2) 23, pag. 344. 277) R. RICHTER, Journ. f. pr. Chem. (2) 28, pag. 273. 278) W. H. PERKIN, Ber. 16, pag. 339. 279) G. GOLDSCHMIDT, Monatsh. f. Chem. 1883, pag. 123. 280) C. GRÄBE u. EBRARD, Ber. 15, pag. 1675. 281) A. MICHAEL, Am. Chemist. J. 5, pag. 91. 282) A. SPIEGEL, Ber. 15, pag. 1964. 283) THIERFELDER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 9, pag. 391. 284) A. BAEYER, Ann. 155, pag. 257. 285) ERDMANN, Journ. f. pr. Chem. 33, pag. 205. 286) ERDMANN, Journ. f. pr. Chem. 37, pag. 397. 288) A. BISTRZYCKI u. ST. v. KOSTANECKI, Ber. 18, pag. 1986. 289) STENHOUSE,

Lösung. In heissem Wasser schwer lösliche, rhombische, perlmutterglänzende Tafeln von der Zusammensetzung $C_6H_4(OTl)CO_2Tl$.

Das Manganoxydulsalz, $[C_6H_4(OH)CO_2]_2Mn + 2H_2O$, wird aus dem Carbonat dargestellt (193).

Das Aluminiumsalz, $[C_6H_4(OH)CO_2]_6Al_2$, zeigt nicht immer dieselbe Zusammensetzung. Es ist ein unlöslicher, krystallinischer Niederschlag, der entsteht beim Zusammenbringen der Lösungen von Alaun und Natriumsalicylat (157).

Das Eisenoxydsalz, $[C_6H_4(OH)CO_2]_6Fe$, entsteht als brauner, amorpher Niederschlag beim Fällen von salicylsaurem Natron mit Eisenchlorid. Beim Kochen mit Wasser löst es sich mit violetter Farbe. Das Eisenoxydulsalz wird als grüne, an der Luft granatroth werdende Lösung beim Auflösen von Eisenfeile in wässriger Salicylsäure enthalten (202).

Das Methylamin- und Tetrāthylammoniumsalz, $C_6H_4(OH)CO_2N(C_2H_5)_4$, bilden zerfliessliche Krystallmassen, die sich beim Erhitzen zersetzen (203).

Das Triäthylphenylammoniumsalz, $C_6H_4(OH)CO_2N(C_2H_5)_3C_6H_5$, liefert beim Erhitzen Salicylsäureäthylester und Diäthylanilin.

Das Anilinsalz, $C_6H_4(OH)CO_2HNH_2C_6H_5$, bildet gute, bei 250° schmelzende, in Alkohol und Aether lösliche Krystalle. Zersetzungsprodukte beim Erhitzen sind Phenol, Kohlensäure und Anilin (203, 204).

Benzamidsalz (317), $C_6H_4(OH)CO_2H \cdot C_7H_7NO$. Seideglänzende Blättchen vom Schmp. 120°.

Benzamidinsalz (317), $C_6H_4(OH)CO_2H \cdot C_7H_8N_2$. Grosse Prismen vom Schmelzpunkt 202°.

Salicylsaures Antipyrin, Salipyrin (RIEDEL), $C_7H_6O_3 \cdot C_{11}H_{12}N_2O$, bildet ein weisses, krystallinisches Pulver von nicht unangenehmem, herbsäuerlichem Geschmack. Es schmilzt bei 91·5°, ist leicht in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Wasser löslich. Es besitzt stark antiseptische (319) und antipyretische (320) Eigenschaften und ist als Specificum gegen Gelenkrheumatismus (321) und die Influenza (322) empfohlen worden.

Das Chinolinsalz, $C_6H_4(OH)CO_2H \cdot C_9H_7N$. Röthlich graues Krystallpulver (205).

Das Hydrochinidinsalz, $C_6H_4(OH)CO_2H \cdot C_{20}H_{26}N_2O_2$. Glänzende, sechsseitige Tafeln (206).

Das Hydrocinchonidinsalz krystallisirt nicht (207).

Ann. 51, pag. 423. 290) ST. v. KOSTANECKI, Ber. 19, pag. 2919. 291) W. SCHMID, Ann. 93, pag. 88. 292) C. GRÄBE, Ber. 16, pag. 862. 293) K. BUSCHKA, Ann. 209, pag. 270. 294) L. v. DOBRZYCKI, Journ. f. pr. Chem. (2) 36, pag. 397. 295) E. PHOMINA, Ann. 257, pag. 87. 296) P. MIQUEL, Ann. chim. phys. (5) 11, pag. 304. 297) C. MÄRKER, Ann. 124, pag. 249. 298) G. GOLDSCHMIDT, Monatsh. f. Chem. 1883, pag. 123. 299) A. SPILKER, Ber. 22, pag. 2767. 300) E. GRIMAUX, Bull. soc. chim. (2) 13, pag. 25; Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 252. 301) L. SCHULERUD, Jonrn. f. pr. Chem. (2) 22, pag. 288. 302) HUTCHINSON, Chem. Soc. 1890, Bd. I, pag. 957; Ber. 23 Ref., pag. 744. 303) GERHARD u. CHIOZZA, Compt. rend. 37, pag. 86; Ann. 87, pag. 296; Ann. chim. phys. (3) 46, pag. 129; Jahresb. 1856, pag. 502. 364) WANSTRAT, Ber. 6, pag. 336. 305) HÜBNER u. MENSCHING, Ber. 13, pag. 462; Ann. 210, pag. 341. 306) H. KUPFERBERG, Journ. f. pr. Chem. (2) 16, pag. 442. 307) CH. A. BELL, Chem. News 31, pag. 244; Jahresb. 1875, pag. 747. 308) O. FISCHER, Ber. 10, pag. 954. 309) H. CAUSSE, Compt. rend. 112, pag. 1220. 310) J. H. ZIEGLER, Ber. 23, pag. 2471. 311) C. GRÄBE u. O. SCHULTESS, Ann. 263, pag. 1. 312) ST. v. KOSTANECKI u. B. NESSLER, Ber. 24, pag. 1894, 3980. 313) C. GRÄBE n. A. EICHENGRÜN, Ber. 24, pag. 967. 314) C. GÖTTIG, Ber. 24, pag. 508. 315) P. FRITSCH, Ber. 24, pag. 775. 316) J. HERZIG, Monatsh. f. Chem. 1891, pag. 163. 317) A. PINNER, Ber. 23, pag. 2934. 318) J. HAUFF, Ber. 23 Ref., pag. 183 (Patent). 319) V. CHIRONE, Terap. modern. 1890, pag. 484. 320) P. GUTTMANN, Berl. klinische Wochenschr. 1890, No. 34. 321) O. KOLLMANN, Münchener med. Wochenschr. 1890, No. 47. 322) HENNING, Allg. med. Centralztg. 1891, No. 93. 323) P. GUTTMANN, Deutsch. med. Wochenschr. 1891, pag. 1359.

Das Tropinsalz geht beim Eindampfen auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure in Salicyltropeïn über (208).

Verbindungen der Salicylsäure mit Alkoholradikalen.
Ester der Salicylsäure.

Salicylsäure-Methylester, $C_6H_4(OH)CO_2CH_3$. Gaultheriasäure. Das von *Betula lenta* gewonnene ätherische Oel ist der reine Ester (209). Etwas verunreinigter Methylester sind die ätherischen Oele von *Andromeda Leschenaultii* (210) und von *Gaultheria procumbens*. Das der letzteren enthält geringe Mengen des Terpens Gaultherilen (3, 209). Bildung aus der Salicylsäure durch deren Destillation mit Methylalkohol und Schwefelsäure (3). Angenehm gewürzhaft riechendes und schmeckendes Oel. Siedep. 223° unter 742·3 Millim. (211), 220·9° unter 728·2 Millim., 222·4° unter 761·1 Millim. Druck (212). Spec. Gew. 1·1969 bei 0° (211), 1·1845 bei 15° (213), 1·1819 bei 16° (211) und 1·1843 bei 20·5° (214). Die Neutralisationswärme für 1 Aequivalent Alkali beträgt 4 Cal. (215). Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht Methylchlorid, Salicylsäurechlorid und Chlorbenzoylchlorid (159, 218). Durch Säurechloride werden die entsprechenden Ester gebildet (218). Durch Ammoniak entsteht das Salicylamid. Chlor, Brom und Salpetersäure wirken substituirend. Jodwasserstoff spaltet in Salicylsäure und Jodmethyl (219). Durch Erhitzen mit Baryt wird Anisol erhalten (220). Auf den Organismus wirkt er heftig ein (221).

Kaliumsalz (21), $C_6H_4(OK)CO_2CH_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Wird durch concentrirte Kalilauge erhalten und bildet Blättchen; aus Alkohol umkrystallisirt, farblose Nadeln. Es spaltet leicht die Methylgruppe ab (217).

Natriumsalz, $C_6H_4(ONa)CO_2CH_3$. Entsteht beim Versetzen des Esters mit concentrirter Natronlauge und Kochsalz (7) oder beim Behandeln seiner ätherischen Lösung mit Natrium. Prismen.

Bariumsalz, $[C_6H_4(CO_2CH_3)O]_2Ba + H_2O$, durch Barytwasser erhalten, bildet einen krystallinischen Niederschlag.

Salicylsäure-Aethylester (21), $C_6H_4(OH)CO_2C_2H_5$.

Darstellung. $1\frac{1}{2}$ Thl. Salicylsäure, 2 Thle. Alkohol abs. und 1 Thl. concentrirte Schwefelsäure werden destillirt. Er entsteht bei der Nachgährung jungen salicylsäurehaltigen Weines (222) und neben Harnstoff, wenn man Cyanamid auf alkoholische Salicylsäure einwirken lässt (223).

Angenehm riechendes Oel. Siedep. 80° unter 0 Millim., 104·8° unter 10 Millim., 119° unter 20 Millim, 139·1° unter 50 Millim., 231·5° unter 760 Millim. Druck (224). Spec. Gew. 1·097 (225). Die Destillation mit Baryt liefert Phenetol.

Salicylsäure-Propylester, $C_6H_4(OH)CO_2C_3H_7$, angenehm riechendes Oel vom Siedep. 238—240° und dem spec. Gew. 1·021 bei 21° (226). Die Destillation mit Baryt liefert Propylphenoläther.

Salicylsäure-Isoamylester, $C_6H_4(OH)CO_2C_5H_{11}$, aus Salicylsäurechlorid und Amylalkohol. Farbloses, stark lichtbrechendes Oel, schwerer als Wasser, darin unlöslich. Siedep. 270° (167).

Salicylsäure-Aethylenester (227, 228), $[C_6H_4(OH)CO_2]_2C_2H_4$, aus salicylsaurem Silber und Aethylenbromid. Weisse, in Alkohol lösliche Nadeln; unlöslich in Wasser und Alkalien. Schmp. 83°.

Der Salicylsäure-α-Dichlorhydrinester, $C_6H_4<^{OH}_{COOC_3H_5Cl_2}$ (314, 315), und nicht, wie Goettig (229) angiebt, der Salicylsäure-Glycerinester, $C_6H_4(OH)CO_2C_3H_5(OH)_2$, entsteht, wenn in ein auf dem Wasserbade erwärmtes Gemisch von Salicylsäure und Glycerin trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein-

geleitet wird. Derselbe bildet lange Nadeln oder säulenförmige Krystalle vom Schmp. 44—45° und dem spec. Gew. 1·331, welche sich kaum in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln lösen.

Glycerintrisalicylsäureester (315), $[C_6H_4(OH)CO_2]_3C_3H_5$. Entsteht aus Salicylsäuredichlorhydrinester beim Erhitzen mit salicylsaurem Natrium auf 180—200°. Glänzende Nadeln vom Schmp. 79°.

Glycerin-α-dibenzoësäure-β-salicylsäureester (315), $C_6H_4(OH)CO_2 — C_3H_5 — (CO_2C_6H_5)_2$. Aus Salicyldichlorhydrin und benzoësaurem Natrium. Oelige Flüssigkeit.

Glycerin-α-disalicylsäure-β-benzoësäureester (315), $[C_6H_4(OH)CO_2]_2 — C_3H_5 — CO_2C_6H_5$. Aus Benzodichlorhydrin und salicylsaurem Natrium. Nadeln vom Schmp. 95°.

Salicylglycolsäure (260). Ihren Aethylester, $C_6H_4(OH)CO_2CH_2CO_2C_2H_5$, erhält man beim Erhitzen von Chloressigester und salicylsaurem Natrium auf 180°. Der ätherische Auszug wird mit Sodalösung ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt der Aethylester als eine Flüssigkeit, die sich beim Destilliren zersetzt.

Salicylsäure-o-Nitrophenoläthylenester (217), $C_6H_4(OH)CO_2C_2H_4OC_6H_4(NO_2)$. Wird neben dem Salicyl-o-Nitrophenoläthylenäthersäureester, $C_6H_4(CO_2C_2H_5) — O — C_2H_4OC_6H_4(NO_2)$, erhalten beim Erhitzen von Salicylsäureäthylester mit Bromäthyl-o-Nitrophenyläther und alkoholischem Kali auf 130°. Durchsichtige, glänzende, gelbe Blättchen vom Schmp 106°, welche leicht in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Aether löslich sind. Salzsäure und Natronlauge wirken in der Hitze spaltend unter Bildung von Oxäthylen-o-nitrophenoläther, $(OH)C_2H_4OC_6H_4(NO_2)$. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130—140° entsteht die bei 80° schmelzende Acetylverbindung, $C_6H_4(OC_2H_3O)CO_2C_2H_4OC_6H_4NO_2$.

Salicylsäure-p-Nitrophenoläthylenester (217). Farblose Nädelchen vom Schmp. 131°. Entsteht wie die Orthoverbindung und erleidet dieselbe Spaltung.

Die Phenyl- und Naphtylester der Salicylsäure sind unter dem Namen Salole als geschätzte Arzneimittel bekannt geworden. Indessen ist nach PINNET ihre antiputride Wirkung geringer als die der Salicylsäure (234). Im Organismus werden die Salole in ihre Componenten gespalten (231, 232, 233).

Salicylsäure-Phenylester, Salol, $C_6H_4(OH)CO_2C_6H_5$ (235).

Darstellung. Salicylsäure und Phenol oder deren Natriumsalze werden der Einwirkung von Phosphoroxychlorid bei 120—125° ausgesetzt (236). Das letztere kann auch durch Phosphortri- und pentachlorid sowie durch Sulfurylchlorid und saure Alkalisulfate ersetzt werden (237). Umsetzungsgleichung bei Anwendung von Phosphoroxychlorid

$$\underset{69\ \text{Thle.}}{2C_6H_4(OH)COOH} + \underset{48\ \text{Thle.}}{2C_6H_5(OH)} + \underset{28\ \text{Thle.}}{POCl_3} = 2C_6H_4(OH)CO_2C_6H_5 + HPO_3 + 3HCl.$$

Das Reactionsprodukt wird mit Wasser und Soda behandelt, dann aus Alkohol umkrystallisirt. — Das Salol wird ferner dargestellt durch Behandeln von innig gemengtem salicylsaurem Natrium und Natriumphenylat mit Phosgen. Die Reaction vollzieht sich unter Selbsterwärmung nach der Gleichung:

$$\underset{80\ \text{Thle.}}{C_6H_4<^{OH}_{COONa}} + \underset{58\ \text{Thle.}}{C_6H_5ONa} + COCl_2 = C_6H_4<^{OH}_{COOC_6H_5} + 2NaCl + CO_2,$$

und wird durch mässiges Erwärmen zu Ende geführt. — Man kann den Aether auch durch andauerndes Erhitzen von Phenolnatrium in einer Atmosphäre von Chlorkohlenoxyd erhalten (238, 239). Er wird dann mit Wasserdampf übergetrieben und aus Alkohol umkrystallisirt. —

In geringer Ausbeute hat GRÄBE (240) den Salicylsäurephenyläther beim Erhitzen von Salicylphenyläthersäure mit Aetzbaryt erhalten.

Rhombische Tafeln vom Schmp. 43° (237), die in heissem Alkohol sehr leicht, in Aether leicht löslich und in Wasser unlöslich sind. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Mit Natriummercaptid oder kalter concentrirter Natronlauge entsteht das Natriumsalz, $C_6H_4(ONa)CO_2C_6H_5$. Bleibt unverändert beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 240°. Zersetzt sich bei mehrstündigem Kochen in CO_2, Phenol und Diphenylenketonoxyd (235). Alkalien und Fermente zerlegen das Salol in Salicylsäure und Phenol.

Disalol (237), $C_6H_4(OH)CO_2C_6H_4 \cdot CO_2C_6H_5$, ist flüssig und entsteht bei Anwendung von 2 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Phenol.

Methyldisalol, Gaultheriasalol (237), $C_6H_4(OH)CO_2C_6H_4CO_2CH_3$, entsteht aus salicylsaurem Natrium, Salicylsäure-Methylester, Phosphoroxychlorid und wenig Benzol. Krystalle vom Schmp. 86°.

Salicylsäure-p-Nitrophenylester, $C_6H_4(OH)CO_2C_6H_4NO_2$. Schmelzpunkt 148°.

Acetyl-p-amidosalol, Salophen, $C_6H_4(OH)CO_2C_6H_4NH(COCH_3)$. Bildet feine, weisse, geschmacklose Blättchen vom Schmp. 187—188°. Zerfällt beim Erhitzen mit Natronlauge in seine Componenten. Anwendung gegen Gelenkrheumatismus (323).

Salicylsäure-m-Oxyphenylester (237), Resorcinmonosalicylat, $C_6H_4(OH)CO_2C_6H_4(OH)$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf gleiche Moleküle Salicylsäure und Resorcin in Toluollösung. Schmp. 141°. — Der Methyläther, $C_6H_4(OH)CO_2C_6H_4(OCH_3)$, aus Resorcinmonomethyläther, bildet Pyramiden vom Schmp. 68° (241).

Salicylsäure-Guajacolester (241). Schmp. 65°.

Salicylsäure-Dioxyphenylester (237), Pyrogallolsalicylat, $C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$. Schmp. 41°.

Die Salicylsäure-Toluylester (241), Kresolsalicylate werden aus den drei Kresolen erhalten. Schmelzpunkte: Orthoverbindung bei 35°, dicke Tafeln; Metaverbindung bei 74°, Schuppen; Paraverbindung bei 39°, Schuppen. Sie besitzen ähnliche Eigenschaften wie das Salol. Bei der Destillation liefert die Paraverbindung Methyldiphenylenketonoxyd (242).

Salicylsäure-Thymylester (237), $C_6H_4(OH)CO_2C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)$. Flüssig.

Salicylsäure-α-Naphtylester (237), α-Naphtolsalicylat, $C_6H_4(OH)CO_2C_{10}H_7$. Schmp. 83°, liefert α-Naphtylenphenylenketonoxyd (242).

Salicylsäure-β-Naphtylester (237), Betol, Schmp. 95°, liefert das entsprechende Ketonoxyd (242).

Salicylsäure-m-Phenylenester (237), Resorcindisalicylat, $[C_6H_4(OH)CO_2]_2C_6H_4$. 1 Mol. Resorcin und 2 Mol. Salicylsäure werden mit Phosphoroxychlorid auf 120° erhitzt. Schmp. 111°.

Salicylsäure-β-Naphtylenester, $[C_6H_4(OH)CO_2]_2C_{10}H_6$. Schmp. 137°.

Oxysalicylsäure-Phenylester (237), $C_6H_3(OH)_2CO_2C_6H_5$. Schmelzpunkt 146°.

Salicyläthersäuren und deren Ester.

Salicylmethyläthersäure (243), $C_6H_4(OCH_3)CO_2H$.

Darstellung. 1 Thl. Salicylsäuremethylester, 2 Thle. Methyljodid und ½ Thl. Kali, in Methylalkohol gelöst, werden mehrere Stunden lang auf 100—120° erhitzt. Nach dem Ab-

destilliren des Methylalkohols und überschüssigen Jodids wird der gebildete Dimethyläther durch Natronlauge verseift, wodurch nur das Methyl des Carboxyls abgespalten wird (243, 244). Die mit Salzsäure frei gemachte Aethersäure wird durch Umkrystallisiren oder durch Behandeln mit Kalkmilch von der beigemengten Salicylsäure gereinigt. — Die Aethersäure kann ferner erhalten werden, wenn man in auf 200° erhitztes Gaultherialöl so viel Natrium nach und nach einträgt, als sich im Verlauf von 2—3 Stunden darin auflöst (245).

Monokline Säulen vom Schmp. 98·5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser. Giebt keine Eisenchloridreaktion. Zerfällt beim Erhitzen über 200° in Anisol und Kohlensäure. Beim Erhitzen mit Chlor- oder Jodwasserstoffsäure auf 120—130° wird die Methylgruppe abgespalten. Die Salicylmethyläthersäure ist nicht giftig, wirkt schwach antiseptisch und antipyretisch (246). Sie treibt aus kohlensauren Salzen die Kohlensäure aus (243).

Calciumsalz, $[C_6H_4(OCH_3)CO_2]_2Ca + H_2O$. Grosse Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Bariumsalz, $[C_6H_4(OCH_3)CO_2]_2Ba$, mikroskopische, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Silbersalz, $C_6H_4(OCH_3)CO_2Ag$. Sternförmig gruppirte Nadeln.

Bleisalz, $[C_6H_4(OCH_3)CO_2]_2Pb + \frac{1}{2}H_2O$. Schwer lösliche Nadeln.

Methylester (22), $C_6H_4(OCH_3)CO_2CH_3$. Aus Dikaliumsalicylat und Jodmethyl (244). Zur Darstellung aus Gaultheriaöl vergl. die freie Aethersäure. Er siedet unter theilweiser Zersetzung bei 228° und wird durch Bromwasserstoff schon in der Kälte in die Aethersäure verwandelt (244).

Aethylester (22, 243, 244), $C_6H_4(OCH_3)CO_2(C_2H_5)$. Darstellung aus Kaliumsalicylsäure-Aethylester und Jodmethyl oder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung der Salicylmethyläthersäure. Siedep. 235° unter 760 Millim. Druck (244), zersetzt sich hierbei theilweise.

Phenylester (235), Methylsalol, $C_6H_4(OCH_3)CO_2C_6H_5$. Aus Salicylmethyläthersäure und Phenol, beim Erhitzen mit $POCl_3$ auf 110°. Krystallisirt aus Alkohol in sechsseitigen, monoklinen Prismen vom Schmp. 59°. Mit Natriummercaptid setzt er sich in salicylmethyläthersaures Thioäthyl, $C_6H_4(OCH_3)COS\cdot C_2H_5$, um, welches eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 197—198° (unter 80 Millim. Druck) bildet.

Salicyläthyläthersäure (7, 89), $C_6H_4(OC_2H_5)CO_2H$.

Bildung bei der Oxydation von Aethylcumophenol (246) oder der Aethylcumarsäure (247). Darstellung ähnlich derjenigen der Methyläthersäure (244). Schwer krystallisirend. Schmp. 19·5°. Etwas löslich in heissem Wasser. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig.

Calciumsalz, $[C_6H_4(O\cdot C_2H_5)CO_2]_2Ca$. Mikroskopische Nadeln. — Bariumsalz ist in Wasser äusserst leicht löslich, bildet aus Alkohol feine Nadeln (154). — Bleisalz mit 2 Mol. Wasser, feine Nadeln. — Silbersalz bildet Nadeln. — Kupfersalz, $[C_6H_4(OC_2H_5)CO_2]_3Cu_2OH$. Blaues, in Wasser und Alkohol unlösliches Krystallpulver.

Methylester (7, 21, 244, 248), $C_6H_4(OC_2H_5)CO_2CH_3$. Wie der Ester der Methylsäure aus Gaultheriaöl und Aethyljodid erhalten. Siedep. 245°.

Aethylester, $C_6H_4(OC_2H_5)CO_2C_2H_5$. Aus Dikaliumsalicylat und Aethyljodid (249). Siedep. 251° (244). Spec. Gew. 1·0005. Durch Einleiten von Bromwasserstoff in der Kälte wird erst die Aethersäure, schliesslich die Salicylsäure selbst zurückgebildet (244).

Salicylisopropyläthersäure (154), $C_6H_4(OC_3H_7)CO_2H$. Aus Gaultheriaöl und Isopropyljodid und Verseifung des Säureesters. Farbloses, in heissem Wasser schwer lösliches, mit dessen Dämpfen flüchtiges Oel.

Calciumsalz krystallisirt mit $2H_2O$, in Wasser leicht lösliche Nadeln. — Bariumsalz, $[C_6H_4(OC_3H_7)CO_2]_2Ba + H_2O$. Krystallirt aus Wasser nach Zusatz von Alkohol und Aether. — Silbersalz mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O. Weisse Nadeln. — Methylester, $C_6H_4(OC_3H_7)CO_2CH_3$. Schwach gelb gefärbtes Oel. Siedep. 250°; spec. Gew. 1·062 bei 20°.

Salicylisoamyläthersäure (21), $C_6H_4(OC_5H_{11})CO_2H$. Ueber 300° siedende Flüssigkeit.

Salicylallyläthersäure (250), $C_6H_4(OC_3H_5)CO_2H$. Der Methylester entsteht bei 10stündigem Erhitzen von Gaultheriaöl, Allyljodid und alkoholischem Kali auf 120°. Durch Verseifen desselben und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird die freie Säure in langen, durchsichtigen Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 113°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, wenig in Wasser. Eisenchlorid färbt sie tief violett.

Das Silbersalz ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der Methylester ein angenehm riechendes, bei 245° siedendes Oel.

Salicyläthylenäthersäure (251), $[C_6H_4(CO_2H)O]_2C_2H_4$. Durch Verseifung ihres Aethylesters mit alkoholischem Kali, welcher seinerseits entsteht beim Behandeln von Salicylsäureäthylester und Aethylenbromid mit Natrium. Aus heissem Wasser krystallisirt die freie Säure in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 151—152°. Der Diäthylester bildet aus Alkohol dicke Blättchen vom Schmp. 96—97°.

Salicylsäurechloralid (254), $C_6H_4\langle{}^{CO_2}_{O}\rangle CHCCl_3$. Entsteht bei 30stündigem Erhitzen von 1 Mol. Salicylsäure mit 4—6 Mol. wasserfreiem Chloral auf 130 bis 150°. Aus Aether krystallisirt er in durchsichtigen Prismen vom Schmp. 124 bis 125°, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether.

Salicyl-o-nitrophenoläthylenäthersäure (217),

$$C_6H_4\langle{}^{COOH}_{O - C_2H_4 - OC_6H_4NO_2}.$$

Bildung: Durch mehrtägiges Erhitzen ihres Esters mit concentrirter Salzsäure auf 130—140°. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 142—148°. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser und Aether, leicht in heissem Alkohol, Eisessig und Chloroform. Bildet schlecht krystallisirende Salze und wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Ihren Aethylester, $C_6H_4\langle{}^{CO_2C_2H_5}_{O - C_2H_4 - O - C_6H_4NO_2}$, erhält man beim Erhitzen von Salicylsäureäthylester, Bromäthyl-o-Nitrophenoläther, $BrCH_2CH_2OC_6H_4NO_2$ und alkoholischem Kali auf 130° (217). Gelbliche Nädelchen, welche gegen 100° schmelzen und leicht löslich sind in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht aus der Aethersäure die Salicyl-o-amidophenoläthylenäthersäure, $C_6H_4\langle{}^{CO_2H}_{O-C_2H_4-O-C_6H_4NH_2}$. Krystallisirt in dicken, farblosen Nadeln, welche sich bald bräunen und bei 110° schmelzen. Sie bildet ein bei 177° schmelzendes, in Nädelchen krystallisirendes Chlorhydrat

Salicyl-p-nitrophenoläthylenäthersäure (217),

$$C_6H_4\langle{}^{CO_2H}_{O - C_2H_4 - OC_6H_4NO_2}.$$

Ihre Bildung wie die ihres Aethylesters vergl. bei der Orthoverbindung. Lange, farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 132°, leicht löslich in heissem Alkohol Aether und Chloroform, schwer in heissem Wasser.

Aethylester, $C_6H_4\langle{}^{CO_2C_2H_5}_{O - C_2H_4 - OC_6H_4NO_2}$. Lange, fahlgelbe, dicke Nadeln. Schmp. 81°.

Salicyloxyessigsäure, Carboxylphenylglycolsäure (261), $C_6H_4(OCH_2CO_2H)CO_2H$. Wird erhalten aus der durch Natriumsalicylaldehyd und Monochloressigsäure gewonnenen o-Aldehydophenoxyessigsäure, $C_6H_4(OCH_2CO_2H)COH$, bei vorsichtiger Oxydation ihres Natriumsalzes mit Kaliumpermanganat. Die mit Salzsäure gefällte Säure wird aus Wasser umkrystallisirt, sie bildet weisse Nadeln vom Schmp. 186—187°. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, Chloroform und Benzol, leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Bromwasser schwer angegriffen. Aus der concentrirten Lösung des Ammonsalzes fällt Chlorbarium nichts, Blei- und Silbernitrat bringt dagegen eine weisse, Kupfersulfat eine hellblaue Fällung hervor.

Der Diäthylester, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO_2C_2H_5\\OCH_2CO_2C_2H_5\end{smallmatrix}$, entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die erwärmte alkoholische Lösung der Säure. Schwach aromatisch riechendes, helles Oel, das sich nicht unzersetzt destilliren lässt und mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhitzt, das Salicyloxyessigsäurediamid, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CONH_2\\OCH_2CONH_2\end{smallmatrix}$, liefert. Lange, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 158°, unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol.

Salicylphenyläthersäure, $C_6H_4(OC_6H_5)CO_2H$.

Man erwärmt schwach o-Diazobenzoësäuresulfat mit Phenol (252). Als Nebenprodukte treten hierbei auf Oxydiphenylenketon und eine bei 205° schmelzende Säure. Die Phenyläthersäure entsteht auch aus auf 280—300° erwärmtem Salol (240, 272), wenn man allmählich kleine Stückchen Natrium einträgt. Man lässt nach einstündiger Einwirkung erkalten, fügt etwas Alkohol hinzu und behandelt schliesslich mit Wasser. Die aus der Lösung durch HCl gefällte Säure wird nochmals mit kohlensaurem Natron in das Natriumsalz verwandelt, und die daraus wiederum abgeschiedene Säure aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Weisse, rhombische Blättchen vom Schmp. 113°. Siedep. 355° (theilweise Zersetzung). Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser, unlöslich in kaltem. Durch Eisenchlorid wird sie nicht gefärbt. Schwefelsäure und Phosphoroxychlorid führen sie in Diphenylenketonoxyd über.

Kaliumsalz (272), $C_6H_4<\begin{smallmatrix}OC_6H_5\\CO_2K\end{smallmatrix}$. Grosse Rhomboëder.

Ammoniumsalz (272). Lange, in Wasser leicht lösliche Prismen. Schmp. 130°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser und liefert bei wiederholter Destillation Phenyläther,

$$C_6H_4<\begin{smallmatrix}OC_6H_5\\CO_2NH_4\end{smallmatrix} = (C_6H_5)_2O + CO_2 + NH_3.$$

Calciumsalz (272), $[C_6H_4(OC_6H_5)CO_2]_2Ca + 2H_2O$. Krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln.

Bariumsalz (252, 272), $[C_6H_4(OC_6H_5)CO_2]_2Ba + H_2O$. Krystallisirt schwer, weisse Warzen.

Silbersalz (240), weiss, in Wasser schwer löslich, ohne Krystallwasser.

Methylester (240, 272), $C_6H_4<\begin{smallmatrix}OC_6H_5\\CO_2CH_3\end{smallmatrix}$, ist eine über 360° siedende Flüssigkeit, welche einen starken Geruch nach Geranium und einen sehr bittren Geschmack besitzt.

Aethylester (272), $C_6H_4<\begin{smallmatrix}OC_6H_5\\CO_2C_2H_5\end{smallmatrix}$. Flüssig, siedet über 360°.

Phenylester (272). Feine Nadeln, welche bei 109° schmelzen und ohne Zersetzung destilliren. In Wasser unlöslich, dagegen reichlich löslich in organischen Lösungsmitteln. Wird durch Alkalien langsam verseift.

Tribromphenylsalicylsäure (272), $C_{13}H_7Br_3O_3$. Stellung der Bromatome unbekannt. Erhalten durch 3 stündiges Erhitzen von Salicylphenyläthersäure mit einem Ueberschuss von Brom und mit Wasser auf 150°. Farblose Nadeln vom Schmp. 176°, wenig löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Das Silbersalz bildet weisse Flocken.

Aethylester bildet bei 67° schmelzende Prismen.

Dinitrosalicylphenyläthersäure. Dinitrophenylsalicylsäure (272), $C_{13}H_8(NO_2)_2O_3$. Stellung der Nitrogruppen unbekannt.

Die Darstellung geschieht durch Eintragen von Salicylphenyläthersäure in auf 0° abgekühlte Salpetersäure vom spec. Gew. 1·5. Das beim Eingiessen in Wasser ausgeschiedene harzige Reactionsprodukt wird durch Erwärmen mit kohlensaurem Baryt in Lösung gebracht. Beim Erkalten krystallisirt das Bariumsalz aus.

Die freie Säure bildet aus Benzol fast farblose Nadeln vom Schmp. 153°, die in Alkohol, Essigsäure und Chloroform leicht, in Aether und Benzol schwer löslich sind.

Bariumsalz (272), $[C_{13}H_7O_3(NO_2)_2]_2Ba + 4H_2O$. Gelbe Blättchen, löslich in absolutem Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser.

Calciumsalz, $[C_{13}H_7O_3(NO_2)_2]_2Ca + 4H_2O$. Blättchen von grösserer Löslichkeit wie das Bariumsalz.

Silbersalz, $C_{13}H_7O_3(NO_2)Ag$. Feine, sehr explosive Nadeln, löslich in heissem Wasser.

Methylester, $C_{13}H_7O_3(NO_2)CH_3$. Prismen, welche bei 126° schmelzen, in Alkohol und Aether leicht, in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff schwer löslich sind.

Aethylester, $C_{13}H_7O_3(NO_2)_2C_2H_5$. Prismen vom Schmp. 76°.

Salicylbenzyläthersäure (253), $C_6H_4(OCH_2C_6H_5)CO_2H$. Wird erhalten durch Verseifung ihres Methylesters, der entsteht beim Erhitzen von Gaultheriaöl, Benzylchlorid, Natron und Alkohol auf 100°. Kleine, durchsichtige Tafeln vom Schmp. 75°. Sehr wenig in kochendem Wasser löslich, sehr leicht in heissem Alkohol.

Das Silbersalz bildet einen weissen Niederschlag.

Der Methylester, $C_6H_4(OCH_2C_6H_5)CO_2CH_3$, ist flüssig, siedet oberhalb 300°.

Als Produkte innerer Condensation der Salicylphenyläthersäure und ihrer Derivate sind die Körper der Xanthongruppe aufzufassen.

Diphenylenketonoxyd, o-Benzophenonoxyd, Carbonyldiphenyloxyd, Xanthon (268, 275).

$$C_{13}H_8O_2 = C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_6H_4 =$$

[Strukturformel: zwei Benzolringe, verbunden durch — O — und — CO —; Ringpositionen 5, 6, 7, 8 links und 4, 3, 2, 1 rechts]

Bildungsweisen. Durch Oxydation von Methylendiphenyloxyd (273, 274). Beim Leiten von Phenoldampf über erhitztes Bleioxyd (270). Beim Behandeln von salicylsaurem Natron mit Phosphoroxychlorid (275, 276) oder mit Phosphorsäure-Phenylester (277). Fernere Bildungsweisen vergl. (277).

Zur Darstellung empfehlen sich folgende drei Methoden (268):

1. Aus Salicylsäure. Man erhitzt 100 Grm. Salicylsäure mit ebensoviel Essigsäureanhydrid 6—8 Stunden am aufrechtstehenden Kühler und destillirt darauf vorsichtig ab (278, 279).

2. Aus Salol. Salicylsäure-Phenylester wird derart im schwachen Sieden erhalten, dass das gebildete Phenol fortwährend langsam abdestillirt, und zwar solange, bis das von 100 Grm. Salol abdestillirte Phenol an Gewicht 35—40 Grm. beträgt. Der hierauf destillirte Rückstand wird durch Erwärmen mit Natronlauge noch vom letzten Rest des Phenols befreit (235, 242, 268). die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$2C_6H_4\langle{}^{OH}_{CO_2C_6H_5} = C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_6H_4 + CO_2 + 2C_6H_5OH,$$

doch dient von den 2 Mol. Salol nur eins zur Xanthonbildung, das andere wird durch das auf-

tretende Wasser in Kohlensäure und 2 Mol. Phenol gespalten. Die zweite Phenylengruppe des Xanthons ist das ursprünglich am Carboxyl haftende Phenyl (268).

3. Aus Salicylphenyläthersäure, $C_6H_4(OC_6H_5)CO_2H$, welche beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte innerhalb 24 Stunden quantitativ in Xanthon übergeht. Arbeitet man bei erhöhter Temperatur, so dauert die Reaction nur wenige Minuten, doch leidet die Ausbeute (240, 268). Man krystallisirt aus Alkohol um.

Das Xanthon bildet lange, bei 170—171° schmelzende, weisse Nadeln und siedet bei 249—250° unter 730 Millim. Druck. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Durch Jodwasserstoff oder Zinkstaub geht es in Diphenylenmethanoxyd, $C_6H_4\!<\!{}^{O}_{CH_2}\!>\!C_6H_4$, über (277). Kalischmelze führt je nach der Dauer der Einwirkung zu Salicylsäure und Phenol oder zu Dioxybenzophenon (273, 277). Letzteres entsteht immer beim Erhitzen mit alkoholischem Kali (268). Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin verbindet sich das Xanthon nicht. Das Diphenylenketonoxyd ist die Muttersubstanz des Euxanthons.

Monobromxanthon (268, 277), $C_6H_4\!<\!{}^{O}_{CO}\!>\!C_6H_3\overset{(2?)}{Br}$. Erhalten neben zweifach gebromten Xanthon beim Zusammenreiben von Diphenylenketonoxyd mit Brom. Nadeln vom Schmp. 125—129°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Sublimirbar und unzersetzt destillirbar.

Dibromxanthon (268, 270, 271, 277), $C_6H_3\overset{(7)}{Br}\!<\!{}^{O}_{CO}\!>\!C_6H_3\overset{(2)}{Br}$. Darstellung: Diphenylenketonoxyd wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom 3—4 Stunden auf 180° erhitzt. Die Stellung ist festgestellt durch die Synthese aus Bromsalicylsäure, $C_6H_3\begin{cases}CO_2H & (1)\\ OH & (2)\\ Br & (5)\end{cases}$, und Essigsäureanhydrid. In Alkohol schwer lösliche, farblose Nadeln vom Schmp. 212—212·5°.

Ein Tribromxanthon (272), $C_{13}H_5Br_3O_2$, entsteht aus Tribromphenylsalicylsäure durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100—150°. Krystallisirt und sublimirt in Nadeln, die in Alkohol und Aether wenig, reichlich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich sind.

Beim Nitriren des Xanthons mit rauchender Salpetersäure oder einem Gemisch derselben mit concentrirter Schwefelsäure entstehen gleichzeitig 2 Dinitroxanthone:

α-Dinitroxanthon, $C_{13}H_6O_2(NO_2)_2$ (277, 268). Gelbe Nadeln vom Schmp. 190°. Es bildet sich ausschliesslich bei tagelangem Stehen einer kalten Lösung von Xanthon in rauchender Salpetersäure.

β-Dinitroxanthon (268, 271, 272, 274, 277). Stellung der Nitrogruppen nicht entschieden, ob 2·4, 2·5 oder 2·7. Viel schwerer löslich als die α-Verbindung. Weisse, durchsichtige, glänzende Blättchen, welche bei 260° schmelzen, in Alkohol und Benzol sehr schwer, in Chloroform sehr leicht löslich sind.

Eine Xanthondisulfosäure (271, 277, 280), $C_{13}H_6O_2(SO_3H)_2$, entsteht beim Erwärmen einer Lösung von Xanthon mit rauchender Schwefelsäure, bis auf Zusatz von Wasser kein Niederschlag mehr ausfällt. Die freie Säure bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle, ihr Bariumsalz krystallisirt mit 1 Mol. H_2O, ist in kaltem Wasser schwer löslich.

α-Diamidoxanthon (268, 269), $C_{13}H_6O_2(NH_2)_2$. Wird erhalten durch Reduction des α-Dinitroxanthons mit Zinn und Salzsäure. Lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 209°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform und

Benzol. Das Chlorhydrat ist krystallinisch, in Wasser leicht löslich. Die Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 233° schmelzenden Nadeln. Einwirkung von salpetriger Säure führt zu einem Körper von der Zusammensetzung des Euxanthons.

β-Diamidoxanthon, $C_{13}H_6O_2(NH_2)_2$ (2·4, 2·5 oder 2·7) (268, 269, 271). Durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung. Rubinrothe, prismatische Nadeln, welche bei 300° noch nicht schmelzen. Die Base verbindet sich mit 1 und mit 2 Mol. Salzsäure. Beide Salze bilden mit Platinchlorid krystallisirende Doppelsalze. Das Sulfat ist in Wasser wenig löslich. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine bei 246° schmelzende Tetracetylverbindung, lange, farblose Nadeln. Salpetrige Säure bewirkt Ersetzung der Amido- durch Hydroxylgruppen.

α-Oxyxanthon (268), $C_{13}H_7O_2(OH)$. Entsteht aus α-Diamidoxanthon durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 230—260°. Sublimirt in hellgelben Nadeln vom Schmp. 229°.

Oxyxanthon (meta) (268, 281), $C_{13}H_7O_2(\overset{(3)}{O}H)$. Durch Erhitzen von Salicylsäure mit Resorcin und Chlorzink auf 160—170° oder durch 4 stündiges Kochen von Salicyl- und Resorcylsäure mit Essigsäureanhydrid und darauf folgender Destillation. Der durch das schwer lösliche Natronsalz gereinigte Körper schmilzt bei 146°. Sein Acetylderivat bildet farblose, in kaltem Alkohol wenig lösliche Nadeln vom Schmp. 167°. Schmelzen mit Natron führt zum Trioxybenzophenon.

β-Oxyxanthon (312), $C_{13}H_7O_2(OH)$. Wird in geringer Menge neben m-Oxyxanthon aus Resorcin durch Destillation mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid erhalten. Farblose Nadeln vom Schmp. 242°.

Euxanthon, 2-, 6-Dioxyxanthon, $C_{13}H_8O_4$. Vorkommen: In dem Indischgelb *(Indianyellow* oder *Piuri)*. Dieses wird in der bengalischen Stadt Monghyr aus dem Harn mit Mangoblättern gefütterter Kühe gewonnen, aus dem es sich beim Erhitzen abscheidet. Der abgepresste schön gelbe Farbstoff wird dann in Kugeln geformt und scharf getrocknet, wodurch dieselben an der Oberfläche eine braune bis dunkelgrüne Färbung annehmen. Das Indischgelb ist ein Gemenge von euxanthinsaurem Magnesium, Calcium und von Euxanthon. Den als Malerfarbe geschätzten Bestandtheil bildet das euxanthinsaure Magnesium. Seinem Gehalt an diesem entsprechend wird das *Jaune indien* in den Marken A—G in den Handel gebracht, von denen A bis 72·3 $\%$ Euxantinsäure, G dagegen bis 34 $\%$ Euxanthon enthält (268).

Darstellung. Man wählt vom *Jaune indien* die billigste Marke G (268). Dieselbe wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, dann, noch feucht, mit kohlensaurem Ammonium übergossen und durchgerührt. Das ungelöst bleibende Euxanthon wird in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt. — Aus der Euxanthinsäure gewinnt man das Euxanthon durch Eintragen derselben in 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure (284). Will man aber bei der Spaltung der Euxanthinsäure gleichzeitig die Glykuronsäure gewinnen, so erhitzt man sie mit verdünnter Schwefelsäure (282) oder mit Wasser (283). Die Spaltung verläuft nach der Gleichung:

$$C_{19}H_{18}O_{11} = C_{13}H_8O_4 + C_6H_{10}O_7.$$

Man reinigt das Euxanthon durch Lösen in Natronlauge und Fällen durch Einleiten von Kohlensäure bis zur Bildung saurer Carbonate, durch Sublimation oder Umkrystallisiren aus Alkohol.

Synthese (268): 5 Grm. β-Resorcylsäure und 6 Grm. Hydrochinoncarbonsäure werden mit 12 Grm. Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang zum Sieden erhitzt, dann destillirt.

Eigenschaften. Das Euxanthon krystallisirt in flachen, gelben Nadeln oder Blättchen, welche bei 240° (corr.) schmelzen und unlöslich in Wasser, wenig in

Aether, leicht löslich in siedendem Alkohol sind. Es sublimirt unter theilweiser Zersetzung, ist löslich in Alkali und concentrirtem Ammoniak und giebt in alkoholischer Lösung mit Bleiessig einen Niederschlag. Beim Schmelzen mit Kali erhält man Euxanthonsäure (Tetraoxybenzophenon), bei stärkerer Einwirkung Hydrochinon und Resorcin zu fast gleichen Theilen (284, 268). Bei durchgreifender Nitrirung entsteht Trinitroresorcin (285, 268). Destillation mit Zinkstaub liefert wenig Methylendiphenylenoxyd. Beim Erwärmen mit Natriumamalgam und Wasser und Fällen der hellgewordenen Lösung mit Säure wird ein schnell violett werdendes, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe in Lösung gehendes Produkt erhalten. Euxanthon wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Geht im thierischen Organismus in Euxanthinsäure über (290).

Magnesiumsalz (280), $C_{13}H_6O_4Mg$. Als dottergelber Niederschlag erhalten durch Fällen einer Euxanthonlösung in starkem Ammoniak mit Magnesiumsulfat.

Euxanthondimethyläther (280), $C_{13}H_6O_4(CH_3)_2 = O(CH_3)C_6H_3{<}{}^{O}_{CO}{>}C_6H^3O(CH_3)$. Blassgelbe Nadeln oder bräunliche Säulen vom Schmp. 130°, leicht löslich in Aether Chloroform und heissem Alkohol.

Euxanthonmonoäthyläther (316), $C_{13}H_6O_2(OH)(OC_2H_5)$. Lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 144—145°. Sein Acetylderivat, $C_{13}H_6O_2(OC_2H_3O)(OC_2H_5)$, bildet lange, weisse, glänzende Nadeln vom Schmp. 180—182°.

Euxanthondiäthyläther (280), $C_{13}H_6O_4(C_2H_5)_2$. Lange, farblose Säulen vom Schmp. 126°.

Euxanthondiacetylester (274), $C_{13}H_6O_4(C_2H_3O)_2$. Durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid erhalten. Bildet durchsichtige, schwachgelbe Prismen, welche bei 185° schmelzen und sich in Benzol, Alkohol und Chloroform leicht, in Aether wenig und in Wasser nicht lösen.

Euxanthondibenzoylester (280), $C_{13}H_6O_4(COC_6H_5)_2$. Gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 214°. Ist unlöslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform und Benzol, dagegen leicht löslich in siedendem Anilin.

Euxanthinsäure (282, 284, 285, 268),

$$C_{19}H_{18}O_{11} = C_6H_3(OH{<}{}^{O}_{CO}{>}C_6H_3 - O - CH(OH)(CHOH)_4CO_2H.$$

Bildung aus Euxanthon im thierischen Organismus (290).

Zur Darstellung verwendet man eine gute Sorte des Indisch Gelb (Vergl. Euxanthon). Man zieht mit Salzsäure aus. Der feuchte Rückstand wird mit kohlensaurem Ammonium behandelt und ihm dadurch die Euxanthinsäure entzogen, welche aus der filtrirten Lösung wieder mit Säure gefällt wird. Die freie Säure wird aus Alkohol umkrystallisirt (285, 268).

Die Säure krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. H_2O in glänzenden, strohgelben Blättchen, die sich wenig in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, leicht in siedendem Alkohol und sehr leicht in Aether lösen. Sie schmilzt bei 156—158° und beginnt bei dieser Temperatur sich zu zersetzen. Durch Trocknen bei 130° erhält man ihr Anhydrid.

Auf 160—180° erhitzt, zerfällt sie in Euxanthon, Kohlensäure und Wasser. Salz- und Schwefelsäure wirken bei erhöhten Temperaturen spaltend ein, unter Bildung von Euxanthon und Glykuronsäure, $C_6H_{10}O_7$, oder deren Anhydrid (282, 291). Den neutralen Schwefelsäureester derselben erhält man neben Euxanthon beim Eintragen der Euxanthinsäure in concentrirte Schwefelsäure.

Sie ist eine einbasische Säure, bildet aber zwei Reihen von Salzen $C_{19}H_{17}O_{11}Me$ und $C_{19}H_{16}O_{11}Me_2$, indem das Hydroxyl am Benzolkern sich an der Salzbildung betheiligt (268).

Kaliumsalz (285), $C_{19}H_{17}O_{11}K + H_2O$. Erhalten durch Zusammenbringen der Säure mit doppeltkohlensaurem Kali.

Dikaliumsalz (268), $C_{19}H_{16}O_{11}K_2$. Aus alkoholischer Lösung der Euxanthinsäure und alkoholischem Kali gewonnen. Gelatinöser, mikroskopisch krystallinischer Niederschlag, der mehr Kalium als die für die angeführte Formel berechnete Menge enthält. In Wasser leicht löslich. Giebt mit schwefelsaurem Magnesium das Magnesiumsalz.

Ammoniumsalz (285), $C_{19}H_{17}O_{11}(NH_4) + H_2O$. Kleine, flache Nadeln.

Magnesiumsalz (285, 268), $C_{19}H_{16}O_{11}Mg + 5H_2O$. Ist der Hauptbestandtheil des Indisch Gelb.

Man erhält es aus der Euxanthinsäure durch Fällung mit Magnesiummischung als gelbrothen, gallertartigen Niederschlag, der beim Stehen sich in gelbe, mikroskopische Nadeln verwandelt. In kochendem Wasser fast unlöslich.

2 Bleisalze. $(C_{19}H_{17}O_{11})_2Pb$ (285) wird als gelber Niederschlag durch Fällen einer Lösung des Ammoniumsalzes mit Bleinitrat erhalten. — $C_{19}H_{16}O_{11}Pb$ (289) entsteht als orangegelber, gelatinöser Niederschlag beim Fällen einer alkoholischen Euxanthinsäure-Lösung mit essigsaurem Blei.

Dichloreuxanthon (286), $C_{13}H_6Cl_2O_4$. Entsteht beim Auflösen der Dichloreuxanthinsäure in concentrirter Schwefelsäure. Gelbes Pulver.

Dichloreuxanthinsäure (286), $C_{19}H_{16}Cl_2O_{11}$. Wird erhalten beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Suspension von Euxanthinsäure. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, aus dem es in goldgelben Schuppen krystallisirt.

Dibromeuxanthon (286), $C_{13}H_6Br_2O_4$. Aus Dibromxanthinsäure.

Dibromeuxanthinsäure (286), $C_{19}H_{16}Br_2O_{11}$. Bildet aus Alkohol feine, goldgelbe Nadeln. Meist gallertartige Salze.

Mononitroeuxanthon, $C_{13}H_7(NO_2)O_4$. Durch Behandeln von Euxanthon in Eisessiglösung mit Salpetersäure.

Nitroeuxanthinsäure (286), $C_{19}H_{16}(NO_2)_2O_{11}$. Euxanthinsäure, 24 Stunden lang in Berührung mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·31 und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Alkohol liefert hellgelbe, mikroskopische Blättchen, die kaum in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol sind und mikroskopisch krystallinische Salze der Alkalien bilden.

Trinitroeuxanthon (284, 286), $C_{13}H_5(NO_2)_3O_4$. Wird dargestellt durch Erwärmen von Euxanthon mit Salpetersäure bis zum Beginn der stürmischen Reaction. Gelbe, mikroskopische Nadeln. Weitere Behandlung mit Salpetersäure führt zu Trinitroresorcin.

Das Ammoniumsalz, $C_{13}H_4(NO_2)_3O_4(NH_4)$, bildet schwarzrothe Körner.

3, 6-Isoeuxanthon (288, 268), $C_{13}H_8O_4$.

OH — O — OH
—CO—

Gleiche Theile von β-Resorcylsäure und Essigsäureanhydrid werden 8 Stunden lang zum Sieden erhitzt, dann destillirt. Reactionsprodukt in Natronlauge gelöst und durch Kohlensäure wieder gefällt, dann sublimirt oder aus Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 4 g. Lange, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 245° (corr.), unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in Aether, leicht löslich in Alkohol. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung graugrün. Durch Natriumamalgam und Wasser wird es blutroth gelöst; die aus dieser Lösung durch Säure abgeschiedenen Flocken werden durch concentrirte Schwefelsäure mit gelbrother Farbe gelöst. Kalischmelze führt zur Isoeuxanthonsäure. Schmp. 200°.

Magnesiumsalz, $C_{13}H_6O_4Mg$. Hellgelber Niederschlag.

Das Diacetylderivat schmilzt bei 124—130°.

β-Isoeuxanthon (292), $C_{13}H_8O_4$; 2, 4; 2, 5 oder 2, 7. Aus dem entsprechenden Diamidoxanthon durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 220—260°. Bildet gelbe Nadeln, welche sublimirbar, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und über 360° schmelzen. In Alkalien mit gelber Farbe löslich. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° erhält man ein farbloses, bei 175° schmelzendes Diacetylderivat.

1, 3-Isoeuxanthon (312), $C_{13}H_6O_2(OH)_2$. Entsteht neben Oxydixanthon durch Destillation von Salicylsäure und Phloroglucin mit Essigsäureanhydrid. Bildet schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 247°, die sich in Alkohol und verdünntem Alkali lösen. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braun gefärbt. Magnesiumsulfat ruft einen hellgelben Niederschlag hervor. Seine Diacetylverbindung bildet weisse, bei 144° schmelzende Nadeln.

3, 4-Dioxyxanthon (313), $C_{13}H_6O_2(OH)_2 + 3H_2O$. Dasselbe wird beim Erhitzen von Tetraoxybenzophenon mit Wasser auf 180—220° erhalten. Es bildet aus verdünntem Alkohol hellgelbe, 3 Mol. Krystallwasser enthaltende Nadeln, welche wie das Euxanthon bei 240° schmelzen, aber weniger leicht sublimiren. Seine Lösungen in Alkalien sind blutroth gefärbt.

Sein Diacetylderivat schmilzt bei 161°.

Ein Mono- und ein Tribromderivat entstehen direkt aus Tetraoxybenzophenon beim Erwärmen mit Brom und Eisessig.

Tetraoxyxanthon, Anhydropyrogallolketon (293), $C_{13}H_4\overset{(3,4,5,6)}{(OH)_4}O_4$. Wird gewonnen beim Schmelzen von Galleïn mit Kali, so lange, bis die Schmelze in Wasser sich mit hellbrauner Farbe löst. Daraus durch Schwefelsäure gefällt, stellt das Tetraoxyxanthon, getrocknet, ein hellbraunes, krystallinisches Pulver dar, das erst bei hoher Temperatur schmilzt, in Alkohol und Aceton, auch in heissem Wasser löslich ist, nicht dagegen in Benzol und Chloroform. Essigsaures Blei giebt einen schmutzig grünen Niederschlag. Eisenchlorid bewirkt keine charakteristische Reaction. Gegen schmelzendes Kali ist es sehr beständig. — Essigsäureanhydrid wirkt unter Bildung der Tetracetylverbindung ein. Farblose Würfel vom Schmp. 237°.

2-Methylxanthon, Methyldiphenylenketonoxyd, Toluylenphenylenketonoxyd (242), $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{<CO>}{<O>}C_6H_3\cdot\overset{(2)}{C}H_3$. Wird dargestellt durch längeres Kochen von Salicylsäure-Toluylester am Rückflusskühler und darauf folgender Destillation. Sehr leicht in heissem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Schmp. 105°. Bildet ölige Derivate.

2, 7-Dimethylxanthon (288), $\overset{(7)}{C}H_3C_6H_3\genfrac{}{}{0pt}{}{<O>}{<CO>}C_6H_3\overset{(2)}{C}H_3$. Durch Erhitzen von p-Homosalicylsäure (1, 2, 5) mit Essigsäureanhydrid. Aus Alkohol krystallisirt es in gelblichen Nadeln vom Schmp. 143°. Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit bläulich-grüner Fluorescenz.

2-Isobutylxanthon (294), $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{<O>}{<CO>}C_6H_3\overset{(2)}{C_4}H_9$. Entsteht durch mehrtägiges Kochen des Phenylesters der p-Isobutylsalicylsäure und darauf folgender Destillation. Das über 360° übergehende Destillat erstarrt und bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, kleine, glänzende Krystalle, die bei 158° schmelzen.

α-Phenonaphtoxanthon (242, 295), $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{<O>}{<CO>}C_{10}H_6$. Wird beim Erhitzen von Salicylsäure-α-Naphtylester erhalten. Farblose Krystalle vom

Schmp. 155°, welche sich wenig in kaltem, besser in heissem Alkohol und sehr leicht in heissem Toluol lösen. Durch Erhitzen mit Zinstaub liefert es Naphtalin und den Körper $C_6H_4{<}{}^{O}_{CH_2}{>}C_{10}H_6$. Kalischmelze oder alkoholisches Kali (bei 200°) führt es in o-α-Dioxyphenylnaphtylketon über $CO{<}{}^{C_6H_4OH(o)}_{C_{10}H_6OH(\alpha)}$.

β-Phenonaphtoxanthon (242, 295), $C_6H_4{<}{}^{O}_{CO}{>}C_{10}H_6$. Aus Salicylsäure-β-Naphtylester. Bildet Nadeln vom Schmp. 140°. Die Reduction durch Zinkstaub liefert Phenylennaphtylenmethanoxyd und Naphtalin.

Die Einwirkung von Kalihydrat führt zu o-β-Dioxyphenylnaphtylketon, $CO{}^{C_6H_4(OH)(o)}_{C_6H_4(OH)(\beta)}$.

Durch Destillation von Orcin mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid entstehen zwei Oxymethylxanthone (312).

α-Oxymethylxanthon (281), $C_{13}H_6O_2(CH_3)(OH)$. Weisse Nadeln vom Schmp. 140°. Das schwer lösliche Natriumsalz krystallisirt in gelben, die Acetylverbindung in weissen Nadeln vom Schmp. 152°.

β-Oxymethylxanthon (312). Farblose Nadeln vom Schmp. 285°, die sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen. Seine Acetylverbindung bildet weisse Nadeln, welche bei 127° schmelzen.

Oxydixanthon (312), $C_{20}H_{10}O_5$. In Alkali unlösliches Nebenprodukt bei der Darstellung des 1, 3-Isoeuxanthons. Krystallisirt aus Eisessig in gelben Blättchen vom Schmp. 258° und liefert ein fast unlösliches, intensiv gelbes Natriumsalz.

Ein zweites noch entstehendes Nebenprodukt bildet aus Eisessig gelbe Täfelchen, welche bei 320° noch nicht schmelzen.

Thioxanthon (310, 311), $C_6H_4{<}{}^{S}_{CO}{>}C_6H_4$. Dasselbe wird durch Eintragen von Phenylthiosalicylsäure (1 Grm.) in concentrirte, auf 100° erwärmte Schwefelsäure (5—6 Cbcm.) erhalten. Ausscheidung durch Ueberschichten von Wasser. Es bildet lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 209°, die in Wasser nicht, in Alkohol wenig, in Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform leicht löslich sind. Sublimirbar. Erhitzen mit Kalihydrat führt zur Phenylthiosalicylsäure, $C_6H_4{<}{}^{SC_6H_5}_{CO_2H}$, die Oxydation zu Benzophenonsulfon, $C_6H_4{<}{}^{SO_2}_{CO}{>}C_6H_4$, und die Einwirkung von Jodwasserstoff zu Diphenylenmethansulfid, $C_6H_4{<}{}^{S}_{CH_2}{>}C_6H_4$.

Verbindungen der Salicylsäure mit Säureradikalen.

Salicylschwefelsäure (255), $C_6H_4{<}{}^{COOH}_{O\cdot SO_3H}$. Nur als Kaliumsalz bekannt.

Dasselbe wird erhalten, wenn in eine Lösung von 10 Thln. Salicylsäure und 7—8 Thln. Aetzkali in 25 Thln. Wasser, allmählich unter schwachem Erwärmen 8—9 Thle. pyroschwefelsaures Kalium eingetragen werden. Die Mischung darf nicht sauer reagiren, was eintritt, wenn zu viel Pyrosulfat angewendet worden ist. Nach einer Stunde fügt man das doppelte Volumen 20proc. Alkohol hinzu, filtrirt, und fällt mit Aether. Der ausgeschiedene Syrup wird vorsichtig mit Essigsäure neutralisirt und durch Zusatz von Alkohol bis zur bleibenden Trübung zum Krystallisiren gebracht.

Spiessige Krystalle, die leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol löslich

sind. Eisenchlorid ruft keine Färbung hervor. Verdünnte Essigsäure sogar zerlegt es in die Componenten. Trocken auf 180—190° erhitzt, zerfällt es in Kaliumsulfat und Salicylanhydride.

Salicylphosphorsäuren.

Durch Einwirkung der Phosphorchloride auf Salicylsäure entstehen, wie COUPER (159), CHASANOWITSCH (163) und ANSCHÜTZ (160, 161, 162) zeigten, in erster Linie chlorhaltige Phosphorverbindungen der Salicylsäure. Dieselben sind unschwer verseifbar. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid greift, sobald ein Ueberschuss angewendet, die Reaction tiefer ein und führt schliesslich bis zum Chlorbenzotrichlorid. Der Vorgang wird durch ANSCHÜTZ in folgenden drei Gleichungen veranschaulicht (161):

$$C_7H_6O_3 + PCl_5 = C_7H_4Cl_3PO_3 + 2HCl,$$
$$C_7H_4Cl_3PO_3 + PCl_5 = C_7H_4Cl_5PO_2 + POCl_3,$$
$$C_7H_4Cl_5PO_2 + PCl_5 = C_7H_4Cl_4 + 2POCl_3.$$

Salicylphosphorigsäuremonochlorid (162),

$$C_7H_4ClPO_3 = C_6H_4{<}{CO_2 \atop O}{>}PCl \text{ oder } C_6H_4{<}{COCl \atop OPO}.$$

Man erwärmt 42 Thle. Salicylsäure mit 50 Thln. Phosphortrichlorid so lange auf dem Wasserbade, als noch Chlorwasserstoffentwicklung stattfindet. Das unter vermindertem Druck destillirte Reactionsprodukt bildet durchsichtige Krystalle vom Schmp. 36—37°. Siedep. bei 127° unter 11 Millim. Druck. Löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Wird durch Wasser in Salicylsäure und phosphorige Säure zerlegt. Das Monochlorid nimmt 2 At. Brom oder Chlor auf, wobei wahrscheinlich dasselbe Trichlorid, $C_7H_4Cl_3PO_3$, entsteht, wie das aus Salicylsäure und Phosphorpentachlorid gebildete.

Die mit Brom entstehende Verbindung $C_7H_4PO_3ClBr_2$ ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedep. 185—188° unter 11 Millim. Druck.

o-Chlorcarbonylphenylorthophosphorsäuredichlorid (159, 160, 163). Salicyltrichlorophosphat,

$$C_7H_4Cl_3PO_4 = C_6H_4{<}{CO_2 \atop O}{>}PCl_3 \text{ oder } C_6H_4{<}{COCl \atop OPOCl_2}.$$

Unter Chlorwasserstoffentwicklung entsteht bei der Einwirkung von 1½ Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Salicylsäure ein Produkt, das, unter vermindertem Druck destillirt, eine farblose Flüssigkeit liefert. Dieselbe siedet unter gewöhnlichem Druck bei 285—293°, unter 11 Millim. Druck bei 167°. Spec. Gewicht 1·5541 bei 20°. Für die Reaction sind folgende Gleichungen aufgestellt:

$$C_6H_4(OH)COOH + PCl_5 = C_6H_4(OH)COCl + POCl_3 + HCl,$$
$$C_6H_4(OH)COCl + POCl_3 = C_6H_4(OPOCl_2)COCl + HCl.$$

Kaltes Wasser bildet die Säure $C_7H_7PO_6$ (siehe nächsten Absatz). Beim Erwärmen mit Wasser entsteht Salicylsäure, Phosphorsäure und HCl. Das Trichlorid siedet bei rascher Destillation unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt. Langsam destillirt (161, 163), zerfällt es in o-Chlorbenzoylchlorid, o-Chlorbenzotrichlorid, Phosphoroxychlorid und Monochlorcarbonylphenylmetaphosphorsäureäther (s. d.).

o-Carboxyphenylphosphorsäureäther, Phosphorsalicylsäure (159, 161, 162, 163), $C_7H_7PO_6 + 3H_2O = C_6H_4{<}{COOH \atop OPO(OH)_2} + 3H_2O$. Entsteht beim Stehenlassen des Trichlorids an feuchter Luft oder beim Behandeln

desselben mit vielem kaltem Wasser unter Abkühlung. Krystallisirt aus der wässrigen Lösung beim Aufbewahren über Schwefelsäure in warzenartigen Krystallen vom Schmp. 140—142°. Dreibasische Säure.

Bleisalz, $(C_7H_4PO_6)_2Pb_3$.

Silbersalz, $C_7H_4PO_6Ag_3$.

o-Monochlorcarbonylmetaphosphorsäureäther (159, 160), Salicylmonochlorophosphat, $C_7H_4PO_4Cl = C_6H_4<^{COCl}_{OPO_2}$ oder $C_6H_4<^{CO_2}_{O}>POCl$. Entsteht beim längerem Stehen des Chlorcarbonylphenylphosphorsäuredichlorids oder beim Erwärmen desselben mit wasserfreier Oxalsäure auf 80—90°, bis die Gasentwicklung aufhört. Der Körper siedet unter 11 Millim. Druck bei 181°, bildet grosse Krystalle vom Schmp. 80°.

o-Carboxylmetaphosphorsäureäther (160), $C_6H_4<^{CO_2H}_{OPO_2}$. Entsteht aus dem vorhergehenden Monochlorid vermittelst Wassers. Zerfliessliche Krystalle vom Schmp. 145°.

Ein Pentachlorid (161),

$$C_7H_4Cl_5PO_2 = C_6H_4<^{CCl_3}_{OPOCl_2} \text{ oder } C_6H_4<^{CO\cdot Cl}_{OPOCl_4},$$

wird erhalten, wenn man das Trichlorid, $C_7H_4Cl_3PO_3$, mit $1\frac{1}{3}$ Mol. Phosphorpentachlorid im Rohr auf 165—170° erhitzt. Das Produkt wird im Vacuum fractionirt. Das Pentachlorid siedet unter 11 Millim. Druck bei 178—179°, bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·62019 bei 20°/4°. Es wird von kaltem Wasser in die Säure $C_7H_7PO_6$, und beim abermaligen Erhitzen mit 1 Mol. PCl_5 auf 180° in das o-Chlorbenzotrichlorid, $C_6H_4ClCCl_3$, übergeführt.

Borsalicylsäuren (256).

Salicylsäure löst sich in wässriger Boraxlösung auf, wobei eine Umsetzung nach folgender Gleichung stattfindet: $4C_6H_4(OH)COOH + Na_2Bo_4O_7 + H_2O = 2C_{14}H_{10}NaBoO_2 + 2H_3BoO_3$. Es entsteht neben freier Borsäure das Natriumsalz einer Bordisalicylsäure, welches gegen Essigsäure beständig ist. Mineralsäuren scheiden Salicylsäure ab, ebenso Wasser bei längerem Stehen. Die Lösung bräunt Curcumapapier und giebt die Eisenchloridreaction. Wie das Natriumsalz verhalten sich alle übrigen Salze, welche alle der oben angeführten Gleichung gemäss durch Einwirkung von 1 Mol. borsaurem Salz auf 4 Mol. Salicylsäure erhalten werden.

Bordisalicylsaures Natrium, $^{C_6H_4(CO_2Na)O}_{C_6H_4(CO_2H)O}>BoOH$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aether. Weisse Krystallwarzen von stark bitterem Geschmack.

Kaliumsalz. Harte, dichte Krystallkrusten.

Ammoniumsalz. Rundliche Aggregate.

Magnesiumsalz,

$$\begin{matrix} C_6H_4COOH & O \\ C_6H_4COO & O \\ C_6H_4COO & O \\ C_6H_4COOH & O \end{matrix} \quad \begin{matrix} C_6H_4COO \\ C_6H_4COO \end{matrix}>Mg \quad \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}>Bo(OH), \; \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}>Bo(OH) \; + 10H_2O.$$

Durchsichtige, sechsseitige Tafeln, welche an der Luft verwittern, durch kaltes Wasser wegen oberflächlicher Zersetzung getrübt werden.

Calciumsalz, ebenso zusammengesetzt, in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in Tafeln.

Bariumsalz, kugelige Aggregate.

Blei- und Silberlösungen fällen aus dem Natriumsalz weisse Niederschläge; Zink-, Quecksilber- und Kupferlösungen dagegen nicht.

Acetylsalicylsäure (257), $C_6H_4(OCOCH_3)COOH$. Entsteht beim Erwärmen von Salicylsäure oder salicylsaurem Natrium mit Acetylchlorid (154). Aus verdünntem Alkohol (258) bildet sie feine Prismen vom Schmp. 118°, die unlöslich in kaltem, wenig in heissem Wasser und leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol sind. Zeigt stark saure Reaction, zersetzt kohlensaure Salze. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Beim Kochen mit Wasser wird die Acetylsalicylsäure nicht zersetzt, wohl aber durch Barytwasser und wässriges Ammoniak beim Kochen unter Rückbildung salicyl- und essigsaurer Salze.

Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen entstehen Essigsäure und Anhydride der Salicylsäure.

Succinylsalicylsäure. Ihr Methylester (218), $[C_6H_4(CO_2CH_3)O]_2C_2H_4(CO)_2$, bildet in Alkohol lösliche Blättchen, ihr Aethylester (167), $[C_6H_4(CO_2C_2H_5)O]_2 C_2H_4(CO)_2$, lange, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln. Sie entstehen aus den entsprechenden Salicylsäureestern und Succinylchlorid.

Benzoylsalicylsäure (257), $C_6H_4(OCOC_6H_5)COH_2$. Wird gebildet aus salicylsaurem Natrium und Benzoylchlorid. Eine zähe Masse, die beim Kochen mit Wasser in die sie zusammensetzenden Säuren zerfällt, beim Erhitzen Benzoësäurephenylester liefert. Ihr Methylester (218) bildet rhombische Prismen, siedet oberhalb 350° unzersetzt (7) und wird in der Kälte durch Ammoniak in Salicylamid und Benzamid übergeführt (7). Auch der Aethylester und Isoamylester sind dargestellt (167, 218).

Toluylsalicylsäure (259), $C_6H_4(O - CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)CO_2H$. Gelbliche, zähe Masse. Entstehung und Zersetzung analog der Benzoylsalicylsäure.

Cuminylsalicylsäure (218). Ihr Methylester, $C_6H_4(O - COC_6H_4 \cdot C_3H_7) CO_2CH_3$, aus Gaultheriaöl und Cuminylchlorid, bildet glänzende, rhombische Blättchen, die bei der Destillation in Cuminsäure-Phenylester übergehen (259).

Salicylsäurechlorid.

Salicylsäurechlorid (24, 296), $C_6H_4(OH)COCl$. Ist in reinem Zustande nicht bekannt.

Anhydride der Salicylsäure.

Salicylid (267), $C_6H_4{<}{}^{CO}_{O}{>}$ (CO und O verbunden) oder $C_6H_4{<}{}^{CO - O}_{O - CO}{>}C_6H_4$.

Darstellung. Salicylsäure wird in Phosphoroxychlorid unter Erwärmen aufgelöst. Hierbei entweicht Salzsäuregas und Metaphosphorsäure scheidet sich aus. Die Lösung wird von der Metaphosphorsäure abgegossen und das überschüssige $POCl_3$ abdestillirt. Der Rückstand wird unter Abkühlung durch hineingeworfene Eisstückchen zersetzt, mit Wasser zur Entfernung unangegriffener Salicylsäure ausgekocht, getrocknet und mehrmals mit siedendem, absolutem Alkohol behandelt. Hierdurch wird das Salicylid gelöst und das mitgebildete Tetrasalicylid bleibt zurück.

Aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, bildet das Salicylid grosse, kugelförmige Aggregate glänzender Blättchen, welche unter theilweiser Zersetzung bei 195 bis 225° schmelzen. Unlöslich in Wasser, giebt weder Eisenchloridreaction noch Bleifällung und wird von Acetylchlorid nicht angegriffen. Durch Kochen mit Kali wird es in Salicylsäure zurückverwandelt.

Salicylosalicylsäure, Disalicylsäure (154), $C_6H_4{<}{}^{COOH}_{O - CO - C_6H_4(OH)}$. Entsteht durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Natrium (257).

Zur Darstellung wendet man besser die Acetylsalicylsäure an, oder man erhitzt direkt das zu dieser führende Ausgangsmaterial Salicylsäure und Acetylchlorid längere Zeit auf 140—170° (154). Nach dem Auskochen des Reactionsproduktes mit Wasser bleibt ein Oel zurück, das durch Thierkohle gereinigt wird und dann langsam zu einer hellgelben, durchsichtigen, amorphen Masse erstarrt.

Dieselbe ist in Alkohol, Aether, Benzol und kohlensauren Alkalien löslich. Durch Ammoniak wird die Disalicylsäure in Salicylamid und salicylsaures Ammonium gespalten. Bei der trocknen Destillation entstehen Phenol und Phenylenoxyd, (C_6H_4O) (297); nach GOLDSCHMIEDT (298) Phenol, Salicylsäure, Carbonyldiphenylenoxyd (Xanthon). Kalilauge führt sie in Salicylsäure über. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Aus ihrer Lösung in kohlensaurem Natrium kann man durch weiteren Zusatz von Soda oder Kochsalz das Natriumsalz in Flocken ausfällen. Säuren scheiden aus Salzlösungen die Salicylosalicylsäure wieder unverändert ab.

Tetrasalicylid (267), $C_{28}H_{18}O_9 = 4C_7H_6O_3 - 3H_2O$

$$= \left(C_6H_4 \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown O - CO \cdot C_6H_4 \end{matrix}\right)_2 O = \begin{matrix} C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ O \end{cases} \\ C_6H_4 \begin{cases} \\ CO \end{cases} \\ \left.\begin{matrix} \\ CO \end{matrix}\right\} O \\ C_6H_4 \begin{cases} CO \\ O \end{cases} \\ C_6H_4 \begin{cases} \\ COOH \end{cases} \end{matrix}$$

Darstellung vergl. Salicylid. Weisse, harte Harzmasse, unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, Aether und Ligroïn. Sie erweicht bei 205°, ist bei 230° flüssig und zersetzt sich gegen 250°. Mit hellgelber Farbe in kalter concentrirter Schwefelsäure löslich. Wird hieraus durch Wasser zum Theil unverändert, theilweise als Salicylsäure herausgefällt. Giebt mit Acetylchlorid kein Acetylderivat und mit Eisenchlorid keine Farbenreaction. Die trockne Destillation liefert Carbonyldiphenylenoxyd (Xanthon), Phenol und Kohlensäure (298).

Trisalicylosalicylsäure (154), $C_{28}H_{18}O_9 = 4C_7H_6O_3 - 3H_2O$.

Darstellung: Man erhitzt Acetylsalicylsäure auf 230—240°, kocht zur Entfernung von Salicylsäure mit Wasser und reinigt mit Thierkohle. Hellgelbes Oel, welches ziemlich rasch im Exsiccator erstarrt und löslich in Alkohol, Aether, Benzol und kohlensauren Alkalien ist. Der Körper wird bei 70° weich. Wird aus seiner Lösung in Soda wieder durch Säuren unverändert gefällt. Behandlung mit Ammoniak liefert Salicylamid und salicylsaures Ammonium. Bei der trocknen Destillation entstehen dieselben Produkte wie bei der Salicylosalicylsäure (298).

Heptasalicylosalicylsäure (154), $C_{56}H_{34}O_{17} = 8C_7H_6O_3 - 7H_2O$. Entsteht durch Erhitzen von 3 Thln. salicylsaurem Natrium mit 1 Thl. Phosphoroxychlorid auf 150°. Weisses, lockeres Pulver. Leicht in Benzol, schwer in siedendem Alkohol löslich. Auf 200° erhitzt, zerfällt es in Salicylsäure, Phenylenoxyd und Kohlensäure. Erwärmen mit Kalilauge regenerirt Salicylsäure.

Amide der Salicylsäure und Derivate.

Salicylsäureamid (248), $C_7H_7NO_2 = C_6H_4(OH)CONH_2$.

Darstellung: Man behandelt Gaultheriaöl mit concentrirtem wässrigem Ammoniak. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Es krystallisirt und sublimirt in langen, farblosen Blättchen, für welche folgende Schmelzpunkte angegeben sind: 132° (148); 138° (199) und 142° (300). Mit

Salzsäure geht es die leicht wieder lösbare Verbindung $\left(C_6H_4<^{OH}_{CONH_2}\right)_2HCl$ ein; sie wird erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Amids und bildet glänzende Nadeln, die beim Erwärmen in Disalicylamid übergehen (301). Mit concentrirter Salzsäure auf 200° erhitzt, spaltet sich das Salicylsäureamid unter Wasseraufnahme (7). Destillirt man es, so geht es bei 270° unter Bildung von Salicylsäurepolynitril über. Durch Reduction mit Natriumamalgam erhält man Saligenin (302). Es besitzt noch das Hydroxyl des Phenols und reagirt daher sauer. In kohlensauren Alkalien ist es löslich, doch krystallisirt es aus solchen Lösungen wieder unverändert aus. Zur Bildung der Salze bedarf es der freien Basen. Die Salze sind bei 100° alle wasserfrei.

Kaliumsalz, $C_6H_4<^{OK}_{CONH_2}$, aus dem Bariumsalz, das seinerseits durch Eindunsten des Amids mit Barytwasser entsteht, und Kaliumsulfat erhalten. Strahlig krystallinisch, leicht löslich. Die wässrige Lösung zersetzt sich an der Luft.

Calciumsalz, sehr leicht lösliche Warzen. — Strontiumsalz. Nadeln. — Magnesiumsalz. Warzen. — Kupfersalz. Grüner, krystallinischer Niederschlag. — Silbersalz. Grauweisse, amorphe Flocken.

Aethylsalicylamid (248), $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{CONH_2}$. Wird erhalten aus Salicyläthylläthersäure-Methylester beim Erhitzen mit wässrigem concentrirtem Ammoniak auf 100° im Rohr. Bildet feine, farblose Nadeln, welche bei 110° schmelzen und schon auf dem Wasserbade sublimiren. Löst sich leicht in Wasser und Alkohol, auch ohne Zersetzung in Salzsäure, Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid purpurroth gefärbt, die ammoniakalische giebt mit Bleiacetat einen weissen Niederschlag.

Isopropylsalicylamid (154), $(C_{10}H_{13}NO_2=C_6H_4<^{OC_3H_5}_{CONH_7}$. Bildet sich aus Salicylisopropyläthersäure-Methylester beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak. Feine, federartige Nadeln, löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aother, Ammoniak und Alkalien.

Phenylsalicylamid (272), $C_6H_4<^{OC_6H_5}_{CONH_2}$. Entsteht aus Salicylphenyläthersäure-äthylester beim Behandeln seiner alkoholischen Lösung mit überschüssigem concentrirtem Ammoniak. Nach 24 Stunden Ausfällen des Amids mit ammoniakalischem Wasser. Prismen vom Schmp. 131°. In heissem Wasser wenig, reichlich löslich in organischen Lösungsmitteln. Destillirt unzersetzt. Säuren und Alkalien zerlegen es in der Wärme. Durch Phosphorsäureanhydrid entsteht nicht das Nitril sondern Xanthon.

Benzoylsalicylamid (303), $C_{14}H_{11}NO_3=C_6H_4<^{OH}_{CONH(COC_6H_5)}$. Auf trocknes Salicylsäureamid lässt man Benzoylchlorid bei 180° so lange einwirken, als noch Chlorwasserstoff entweicht; oder man schmilzt Salicylamid mit Benzamid (303). Nadeln vom Schmp. 200°, die unlöslich in Aether und Wasser, schwer löslich in Alkohol sind. Alkalien lösen es und spalten es leicht in Salicylamid und Benzoësäure. Beim Erhitzen auf 270° geht es in Benzoylsalicylimid über (248). Die ammoniakalische Lösung wird durch Blei- und Silbersalze gelb gefällt.

Cuminylsalicylamid (303), $C_{17}H_{17}NO_3=C_6H_4<^{OH}_{CONH(COC_9H_{11})}$. Aus Salicylamid und Cuminylchlorid. Schmp. 200°.

Disalicylamid (301), $C_{14}H_{11}NO_4=[C_6H_4(OH)CO]_2NH$. Wird erhalten beim Erhitzen von Salicylamid im Chlorwasserstoffstrom, wobei aus 2 Mol. Amid 1 Mol. Ammoniak abgespalten wird. Gelblich weisse, asbestartige Nadeln, welche bei 197—199° schmelzen, leicht in heissem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Aether und unlöslich in Wasser sind. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung. In Alkali gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt, entsteht ein Silbersalz von der Zusammensetzung $C_6H_4(OH)CO)_2N\cdot Ag$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Wie aus dem Salicylamid, so erhält man auch aus dem Disalicylamid beim Einleiten von HCl in seine ätherische Lösung eine lockere Verbindung von 2 Mol. Amid mit 1 Mol. HCl, welche in glänzenden Nadeln krystallisirt.

Salicylsäureanilid (42, 304, 305, 306), $C_{13}H_{11}NO_2 = C_6H_4\langle{}^{OH}_{CONHC_6H_5}$.

Man erwärmt Salicylsäure (50 Thle.) mit Anilin (34 Thle.), bis beides zusammengeschmolzen, und setzt zur erkaltenden Masse allmählich 20 Thle. Phosphoroxychlorid hinzu. Dann wird von Neuem erwärmt und zwar so lange, als noch Salzsäure entweicht. Das nun zäh gewordene Produkt wird mit heissem Wasser gewaschen und in verdünnter Natronlauge gelöst. Der aus der Lösung wieder mit Salzsäure gefällte Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Salicylsäureanilid bildet aus verdünntem Alkohol kleine, weisse Prismen, aus Wasser irisirende Blättchen vom Schmp. 134—135° (306). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in heissem Wasser. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Verdünnte Säuren, auch concentrirte Schwefelsäure, zerstören es nicht. Verdünnte Alkalien spalten es beim Kochen in Anilin und Salicylsäure. Beim Nitriren geht die Nitrogruppe in den Kern der Salicylsäure.

Salze. Kaliumsalz krystallisirt mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O in farblosen Prismen, wenn man die alkoholische Lösung mit Aether versetzt.

Thalliumsalz, $C_6H_4\langle{}^{OTl}_{CONHC_6H_5}$. Schwach gelblich gefärbte Blättchen, die in kaltem Wasser schwer, leichter in Alkohol löslich, fast unlöslich in Aether sind. — Beide Salze, wie auch das dem Kaliumsalz sehr ähnliche Natriumsalz reagiren alkalisch.

Phenylsalicylsäureanilid (272), $C_6H_4\langle{}^{OC_6H_5}_{CONHC_6H_5}$. Wird gebildet durch Erhitzen von Salicylphenyläthersäure mit Anilin auf 110°, Hinzutropfenlassen von $\frac{1}{3}$ Mol. PCl_3 und abermaliges Erhitzen auf 130°. Nach Beendigung der Salzsäureentwickelung giesst man das Produkt in Wasser, wäscht mit Salzsäure und Natriumcarbonat und krystallisirt aus Alkohol um. Lange Nadeln, welche bei 97° schmelzen, in Ligroïn unlöslich, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff sind.

Salicylsäure-o-nitroanilid (305), $C_6H_4\langle{}^{OH}_{CONHC_6H_4NO_2}$. Entsteht wie das Salicylsäureanilid bei Anwendung von o-Nitroanilin. Farblose Tafeln vom Schmp. 154°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Benzin. Unzersetzt löslich in Natronlauge oder concentrirter Schwefelsäure. Eisenchlorid giebt eine braune Fällung. Reduction mit Zinn und Salzsäure führt zu der Anhydrobase von der Zusammensetzung $C_6H_4\langle{}^{OH}_{C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_4}$, welche kleine, unzersetzt destillirbare Nadeln vom Schmp. 222·5 bildet. Ihr Chlorhydrat krystallisirt mit 2 Mol., ihr Sulfat mit 4 Mol. Krystallwasser.

Phenylester (272), $C_6H_4\langle{}^{OC_6H_5}_{CONH(C_6H_4NO_2)}$. Bildet feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 121°, die unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in den anderen organischen Lösungsmitteln sind. Die durch Reduction entstehende Anhydrobase wird aus der ätherischen Lösung durch Ligroïn als farblose Nadeln vom Schmp. 147° gefällt. Ihr Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol schwer löslich.

Salicylsäure-m-nitroanilid (304). Kleine, gelbliche Warzen bildende Nadeln vom Schmp. 217—218°. Die Reduction in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff führt zum Salicylsäure-m-amidoanilid, welches bei 143° schmilzt, in Alkali und Säuren löslich ist.

Salicylsäure-p-nitroanilid (307). Braune Tafeln vom Schmp. 229°.

Mit Zinn und Salzsäure entsteht Salicylsäure p-amidoanilid. Nadeln vom Schmp. 158°.

Dimethylanilin-Saliceïn (308).

Darstellung. Man erwärmt ein Gemisch von Dimethylanilin und Salicylsäurechlorid mit einer minimalen Quantität Zinkstaub. Die Reaction erfolgt unter Aufschäumen und HCl-Entwicklung. Zur Entfernung nicht in Reaction getretenen Ausgangsmaterials wird dann mehrere Mal mit Wasser ausgekocht, bis die Masse beim Erkalten zum spröden Harz erstarrt. Dieses wird in einem Gemisch von Alkohol und concentrirter Salzsäure gelöst, filtrirt und das Filtrat in viel Wasser getropft, wobei sich dunkelgrüne Flocken ausscheiden. Das so erhaltene Chlorhydrat wird durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Aether gereinigt. Es hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{30}N_2O_4 \cdot HCl + 2H_2O$ oder $C_{30}H_{28}N_2O_4 \cdot HCl + 2H_2O$ und giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz. Durch Lösen in verdünnter Kalilauge und Fällen mit Essigsäure erhält man das aus $CHCl_3$ in Nadelbüscheln krystallisirende, schnell verharzende Acetat.

Salicylsäure-p-toluidid (304), $C_6H_4<^{OH}_{CONHC_6H_4CH_3}$. Weisse, bei 155—156° schmelzende Prismen.

Salicylpiperidin (262), $C_6H_4<^{OH}_{CONC_5H_{10}}$. Salicylsäure-Aethylester geht, mit wasserfreiem Piperidin erhitzt, glatt in Salicylpiperidin über. Dasselbe krystallisirt sogleich nach dem Ansäuern mit Salzsäure aus, bildet dünne, gelbliche, fünfseitige Tafeln (aus Alkohol) vom Schmp. 142°. Unzersetzt flüchtig. In Aether schwer löslich, fast unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, wird durch Natronlauge leicht, auch durch heisse Sodalösung aufgenommen.

Salicylursäure, Salicylycinsäure (263),

$$C_9H_9NO_4 = C_6H_4<^{OH}_{CONHCH_2CO_2H}.$$

Bildung: Salicylsäure geht im Organismus theilweise in Salicylursäure über (178, 179, 180).

Zur Gewinnung aus dem Harne dampft man denselben auf ein geringes Volumen ein, filtrirt die ausgeschiedenen Salze ab und schüttelt mit Aether aus. Der nach Verdunstung des Aethers verbliebene Rückstand wird im trocknen Luftstrome auf 140—150° erhitzt, wobei beigemengte Salicylsäure sich verflüchtigt.

Aus heissem Wasser (event. Zusatz von Thierkohle) umkrystallisirt, stellt sie feine, glänzende Nadeln dar, welche bei 160° schmelzen, in kaltem Wasser schwer, leichter in Alkohol und Aether löslich sind. Eisenchlorid färbt violett. Mit concentrirter Salzsäure erhitzt, wird sie in Salicylsäure und Glycocoll gespalten. Sie bildet gut krystallisirende Salze.

Salicylamidobenzoësäure (264), $C_6H_4<^{OH}_{CONHC_6H_4CO_2H}$. Salicylamid und Amidobenzoësäure werden in äquivalenten Mengen langsam bis auf 220° erhitzt. Die aus ammoniakalischer Lösung durch verdünnte Salzsäure abgeschiedene Säure wird aus wässrigem Alkohol als weisses Krystallpulver erhalten, welches bei 250° erweicht und bei 260° sich zersetzt. Eisenchlorid bringt eine violette Färbung hervor. Beim Kochen mit Alkalien oder Mineralsäuren erfolgt Spaltung in die Componenten.

Salicylsäurethioamid (299), $C_6H_4<^{OH}_{CSNH_2}$. Man gewinnt es durch Schmelzen von 14 Thln. Salicylamid mit 12 Thln. Phosphorpentasulfid. Sobald die unter Aufschäumen erfolgte Reaction beendigt ist, wird die Schmelze in wenig Alkohol gelöst, filtrirt und mit heissem Wasser versetzt. Nachdem der zuerst sich ausscheidende rothe Körper abfiltrirt ist, scheidet sich das Thioamid in weissen, verästelten Nadeln ab, welche bei 117—118° schmelzen, in Alkohol,

Aether, Benzol, heissem Wasser und Alkalilaugen löslich sind. Wird die alkalische Lösung längere Zeit gekocht, so wird Salicylamid regenerirt.

Salicylsulfocarbimid (296), $C_6H_4 < {OH \atop CO \cdot SCN}$. Entsteht durch Einwirkung von Rhodanblei auf Salicylchlorid. Dicker, brauner Syrup, der beim Erhitzen mit Wasser in Salicylamid und COS zerfällt. Verbindet sich mit Ammoniak zu Salicylsulfoharnstoff, mit Anilin zu Salicylphenylsulfoharnstoff.

Salicylsulfoharnstoff (296), $C_6H_4 < {OH \atop CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2}$. Farblose Prismen vom Schmp. 182°. Wenig löslich in Wasser und Aether, löslich in 15 Thln. kochendem Alkohol.

Salicylphenylsulfoharnstoff (296), $C_6H_4 < {OH \atop CONHCSNHC_6H_5}$. Schmp. 191—192°. Ganz unlöslich in Wasser.

Salicylhydroxamsäure (269), $C_6H_4 < {OH \atop CONHOH}$. Entsteht beim Auflösen von Gaultheriaöl in einer stark alkalischen Hydroxylaminlösung. Salzsäure fällt daraus nach mehrstündigem Stehen die Hydroxamsäure als weissen, krystallinischen Niederschlag. Nadeln, die an der Luft bald röthlich werden, vom Schmp. 169°, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, ferner in Alkohol und Aether. Mit Eisenchlorid entsteht ein Niederschlag, der sich auf weiteren Zusatz mit tiefrother Farbe löst. Die deutlich sauer reagirende Lösung giebt mit Metallsalzen Fällungen.

Bleisalz, $(C_7H_6O_3N)_2Pb + 4H_2O$. Weisser Niederschlag.

o-Aethoxybenzimidoäther (266), $C_6H_4 < {OC_2H_5 \atop CNHOC_2H_5}$. Sein Chlorhydrat erhält man beim Einleiten von HCl in das mit der äquivalenten Menge Alkohol gelöste Nitril, jedoch nicht rein, da es leicht in das Amid übergeht. Bildet mit Acetessigester das

Methyloxypyrimidin, $C_6H_4(OC_2H_5)C \begin{matrix} \diagup N - C(CH_3) \\ \qquad\quad > CH \\ \diagdown N - C(OH) \end{matrix}$. Kurze Säulen vom Schmp. 146°, schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich.

o-Aethoxybenzamidin, als Chlorhydrat (266), $C_6H_4 < {OC_2H_5 \atop CNH \cdot NH_2HCl}$, gewonnen durch Behandlung des salzsauren Aethoxybenzimidoäthers mit alkoholischem Ammoniak. Farblose, kurze, sechsseitige Säulen vom Schmp. 218°, leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Salicenylamidoxim, $C_6H_4 < {OH \atop C {= NOH \atop - NH_2}}$, und Derivate s. Art. Nitroso- und Isonitrosoverbindungen Bd. VIII, pag. 253.

Salicylonitril und Derivate s. Art. Nitrile und Isonitril Bd. VIII, pag. 188. Nachzutragen ist das

Aethylsalicylnitril, o-Aethoxybenzonitril (266), $C_6H_4 < {OC_2H_5 \atop CN}$, welches aus o-Phenetidin nach der SANDMEYER'schen Reaction dargestellt wird. Gelbliches, bitter schmeckendes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel vom Siedepnnkt 258°.

Thiosalicylsäure (265), $C_6H_4(OH)COSH$. Entsteht aus Salicylsäurechlorid und wässrigem Schwefelkalium. Bräunlichgelbe, amorphe, durchscheinende

Masse, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist. Ihre Salze sind sämmtlich amorph.

Thiosalicylmethylätbersäureäthylester (235), $C_6H_4(OCH_3)COSC_2H_5$. Entsteht beim Zusammenreiben von Methylsalol mit Natriummercaptid und absolutem Aether. Aromatisch, mercaptanähnlich riechendes Oel, welches bei 197—198° unter 80 Millim. Druck unter theilweiser Zersetzung siedet.

Eine Phenylthiosalicylsäure, welche den Phenolsauerstoff durch Schwefel ersetzt enthält, erhielt ZIEGLER (310) beim Erwärmen der Diazoverbindung $C_6H_4<^{N=N-SC_6H_5}_{CO_2H}$ mit Kalilauge.

Die Thiophenylsalicylsäure, $C_6H_4<^{SC_6H_5}_{CO_2H}$ (311), bildet mit Alkohol Blättchen, aus Eisessig Nadeln, die farblos sind, von kaltem Wasser kaum, von heissem Wasser wenig, von Alkohol, Benzol und Eisessig reichlich gelöst werden. Sie schmilzt bei 166° und sublimirt unzersetzt. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt sie in Thioxanthon. Oxydation mit Salpetersäure führt sie in Sulfobenzidorthocarbonsäure, $C_6H_4<^{SO_2C_6H_5}_{CO_2H}$, über.

Das Kalium- und Ammoniumsalz bilden in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliche Nadeln. Aus dem unlöslichen Silbersalz ist der Aethylester als farblose Nadeln vom Schmp. 151° erhalten worden.

Substitutionsprodukte der Salicylsäure*).

Chlorsalicylsäuren.

Monochlorsalicylsäuren. Drei Isomere bekannt. (v-)m-Chlorsalicylsäure (1) $C_6H_3Cl(OH)CO_2H(CO_2H:OH:Cl = 1:2:3)$. Beim viertelstündigen Erhitzen von wasserfreiem o-Chlorphenol mit Kohlensäure unter Druck auf 140—150°. Bildet aus Wasser lange Nadeln vom Schmp. 178°. Sublimirt und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. 1000 Thle. Wasser lösen 0·8 Thle. bei 3·5°. Löslich in Alkohol und Chloroform. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt.

Natriumsalz, $C_6H_3Cl(OH)CO_2Na$. Kleine Blättchen.

Bariumsalz, $[C_6H_3Cl(OH)CO_2]_2Ba + 3H_2O$. Nadeln, schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich.

---

*) 1) L. VARNHOLT, Journ. f. pr. Chem. (2) 36, pag. 16. 2) H. CAHOURS, Ann. chim. phys. (3) 10, pag. 360; Journ. f. pr. Chem. 49, pag. 281. 3) HÜBNER u. BRENKEN, Ber. 6, pag. 174. 4) E. J. SMITH u. MACCHALL, Ber. 10, pag. 1225. 5) SMITH u. G. H. PEIRCE Ber. 13, pag. 34. 6) F. W. v. HEYDEN Nachfolger, DINGL. pol. Journ. 258, pag. 380 (Patent). 7) G. HASSE, Ber. 10, pag. 2190. 8) HÜBNER u. WEISS, Ber. 6, pag. 175. 9) R. SCHMITT, Jahresb. 1864, pag. 385. 10) BEILSTEIN, Ber. 8, pag. 816; Ann. 179, pag. 285. 11) J. SCHREDER, Ann. 197, pag. 293. 12) C. W. LÖSSNER, Journ. f. pr. Chem. (2) 13, pag. 428. 13) W. ROGERS, Dissert. Göttingen 1875. 14) E. J. SMITH, Ber. 1, pag. 1225. 15) SMITH u. KNERR, Am. Chemist. Journ. 8, pag. 95; Ber. 19 Ref., pag. 547. 16) H. HÜBNER u. C. HEINZERLING, Zeitschr. f. Chem. 1871, pag. 709. 17) E. LELLMANN, u. R. GROTHMANN, Ber. 17, pag. 2724. 18) L. HENRY, Ber. 2, pag. 274; L. H. FRIEDBERG, Ann. 158, pag. 19. 19) A. CAHOURS, Ann. chim. et phys. (3) 10, pag. 87; Ann. 52, pag. 327, 333. 20) GERHARDT, Ann. chim. phys. (3) 7, pag. 225; Ann. 45, pag. 19. 21) HAND, Ann. 234, pag. 133. 22) W. PROCTER, Ann. 48, pag. 66. 23) A. PERATONER, Gazz. chim. ital. 16, pag. 86, 405, 420; Ber. 20 Ref., pag. 210. 24) H. ECKENROTH, Arch. Pharm. (3) 24, pag. 928. 25) HÜBNER u. ROLLWAGE, Ber. 10, pag. 1707. 26) A. SPILKER, Ber. 22, pag. 2769. 27) C. ARBENZ, Ann. 257, pag. 76. 28) A. K. MILLER, Chem. Soc. J. 41, pag. 398; Ann. 220, pag. 113. 29) E. LAUTEMANN, Ann. 120, pag. 299. 30) A. KEKULÉ, Ann. 131, pag. 220. 31) P. LIECHTI, Ann. Suppl. 7, pag. 133.

Methylester (1), $C_6H_3Cl(OH)CO_2CH_3$, Nadeln vom Schmp. 83°. Siedet bei 259 bis 260° nicht unzersetzt.

(a-)m-Chlorsalicylsäure, $CO_2H:OH:Cl = 1:2:5$. Bildung bei der Einwirkung von Chlor auf salicylsaures Kalium (2); beim Einleiten von Chlor in eine Lösung der Salicylsäure in Schwefelkohlenstoff (3), Eisessig (4) oder Alkohol (5). Beim Erhitzen von p-Chlorphenolnatrium mit Kohlensäure auf 140—150° (1, 6); aus p-Chlorphenol beim Erhitzen mit Kali, Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol auf 140° (7). Aus (a-) m-Chlor-o-Amidobenzoësäure durch Ersatz der Amido- durch die Hydroxylgruppe vermittelst salpetriger Säure (8) und aus (a-)m-Amidosalicylsäure durch Austausch der Amidogruppe durch Chlor (9, 10). Lange Nadeln vom Schmp. 167·5 (7, 10); 172° (3). Sublimirbar. Löslich in 1100 Thln. Wasser von 20° und in 80 Thln. von 100° (7), leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Durch rauchende Salpetersäure entsteht Dinitrochlorsalicylsäure, durch Phosphorpentachlorid das Säurechlorid (10). Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung violettroth.

Salze.

Kaliumsalz, lange Nadeln.

Natriumsalz, kurze, gelbe Nadeln.

Lithiumsalz, $C_6H_3Cl(OH)CO_2Li + 2H_2O$. Grosse, farblose Blättchen. Sie sind alle drei in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Bariumsalz (3), $[C_6H_3Cl(OH)CO_2]_2Ba + 3H_2O$. Perlmutterglänzende Nadeln, leicht in Alkohol, wenig in Wasser löslich.

Calciumsalz, $[C_6H_3Cl(OH)CO_2]_2Ca + 3H_2O$. Glänzende Blättchen.

Bleisalz. Schwer lösliches Krystallpulver.

Kupfersalz. Graugrüner, amorpher Niederschlag.

Silbersalz. Weisser Niederschlag, der am Licht schwarz wird.

Methylester (4), $C_6H_3Cl(OH)CO_2CH_3$. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 48°.

Aethylester. Kleine Nadeln. Schmp. 110°.

Acetylverbindung (4), $C_6H_3Cl(OH)CO_2COCH_3$. Nadeln, welche bei 149° schmelzen, in Alkohol leicht löslich sind.

Chlorsalicylsäureamid (4), $C_6H_3Cl(OH)CONH_2$. Bei 222—223° schmelzende, in Alkohol leicht lösliche Nadeln.

32) P. WESELSKY, Ann. 174, pag. 99. 33) L. M. NORTON, Jahresb. 1878, pag. 451. 34) K. BIRNBAUM u. H. REINHERZ, Ber. 15, pag. 458 35) A. GOLDBERG, Journ. f. pr. Chem. (2) 19, pag. 359. 36) R. SCHMITT, Zeitschr. f. Chem. Pharm. 1864, pag. 321. 37) H. HÜBNER u. F. MÜGGE, Ber. 12, pag. 1347; F. MÜGGE, Dissert. Göttingen 1880. 38) E. DEMOLE, Ber. 7, pag. 1436. 39) FOURCROY u. VAUQUELIN, Ann. chim. phys. (1) 55, pag. 303. 40) CHEVREUIL, Ann. chim. phys. (1) 72, pag. 131. 41) BUFF, SCHWEIGG. Journ. 51, pag. 38; 54, pag. 163. 42) DUMAS, Ann. chim. phys. (3) 63, pag. 270. 44) MARCHAND, Journ. f. pr. Chem. 26, pag. 385. 44) R. PIRIA, Ann. 56, pag. 63. 45) H. MAJOR, Jahresb. 1885, pag. 628. 46) R. PIRIA, Ann. 97, pag. 254. 47) A. STRECKER, Ann. 105, pag. 299. 48) G. WERTHER, Journ. f. pr. Chem. 74, pag. 182; 76, pag. 449. 49) H. SCHIFF, Ann. 154, pag. 21; 198, pag. 268. 50) H. SCHIFF u. F. MASINO, Ann. 198, pag. 256. 51) H. HÜBNER, B. HALL, H. WETTENBERG, N. KRUSE, O. GÖLTSCHKE, A. KNOLL, Ann. 195, pag. 6; Ber. 8, pag. 1215; 10, pag. 1698. 52) G. HASSE, Ber. 10, pag. 2187. 53) SCHAUMANN, Ber. 12, pag. 1346. 54) W. v. MILLER, Ber. 20, pag. 1929. 55) W. OSTWALD, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, pag. 61. 56) W. H. PERKIN, Chem. Soc. Journ. (2) 5, pag. 418; Ann. 145, pag. 301. 57) v. NENCKI u. v. HEYDEN, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, pag. 432 (Patent). 58) P. GRIESS, Ber. 11, pag. 1730. 59) A. CAHOURS, Compt. rend. 6, pag. 853; Ann. 48, pag. 60. 60) W. PROCTER, Ann. 48, pag. 66. 61) K. KRAUT, A. SCHRÖDER, A. PRINZHORN, Ann. 150, pag. 1. 62) H. SALKOWSKI, Ann. 173, pag. 43. 63) A. CAHOURS, Jahresb. 1874, pag. 333. 64) H. HÜBNER u. MENSCHING, Ann. 210, pag. 341. 65) A. CAHOURS, Ann. chim. phys. (3) 10, pag. 360;

p-Chlorsalicylsäure (1), $CO_2H:OH:Cl = 1:2:4$. Aus m-Chlorphenolnatrium durch Erhitzen mit Kohlensäure auf 140—150° (1). Aus p-Chlor-o-Nitrobenzoësäure durch Reduction und Ersatz der Amido- durch die Hydroxylgruppe. Kleine Nadeln, welche bei 207° schmelzen, sublimiren, schwer in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol sind. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Eisenchlorid färbt violett.

Dichlorsalicylsäure, $C_6H_2Cl_2(OH)CO_2H$; ($CO_2H:OH:Cl:Cl = 1:2:3:5$). Entsteht aus Salicylsäure, wenn man sie mit chlorsaurem Kali und Salzsäure (11) oder mit Antimonpentachlorid (6) behandelt, oder wenn man in ihre Eisessiglösung die berechnete Menge Chlor einleitet (13, 14). Man lässt das Produkt mehrere Stunden lang stehen, giesst dann in Wasser und reinigt, indem man die Säure in das Bariumsalz verwandelt. Sie krystallisirt aus wässrigem Alkohol in kleinen Säulen vom Schmp. 214° (12, 14), 224° (13). Sublimirbar, doch nicht unzersetzt. Löst sich in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Salpetersäure verwandelt sie in o-p-Dichlor-o-Nitrophenol vom Schmp. 122° (15). Eisenchlorid färbt dunkelroth.

Salze (14). Bariumsalz, $[C_6H_2Cl_2(OH)CO_2]_2Ba + 3H_2O$. Lange, farblose Nadeln, unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser.

Bleisalz, $C_6H_2Cl_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2}{O}>Pb$. Unlösliches, weisses Pulver. Ferner sind dargestellt und krystallisiren ohne Wasser das Kalium-, Natrium-, Magnesium- und Kupfersalz, letzteres in kleinen, braunen Krystallen.

Methylester (14), $C_6H_2Cl_2(OH)CO_2CH_3$. Lange Nadeln vom Schmp. 142°. Schwer löslich in Alkohol.

Aethylester (14). Farblose Tafeln oder Nadeln vom Schmp. 47°.

Isobutylester (14). Kleine weisse Nadeln vom Schmp. 188°.

Das Amid (14), $C_6H_2Cl_2(OH)CONH_2$. Weisse Nadeln vom Schmp. 209°, leicht löslich in Alkohol.

Bromsalicylsäuren.

(v-)m-Bromsalicylsäure (16, 17), $C_6H_3Br(OH)CO_2H$; ($CO_2H:OH:Br = 1:2:3$). Es existiren zwei Säuren, die, ihrer Bildungsweise nach, ihre Sub-

25, pag. 5; Journ. f. pr. Chem. 43, pag. 298; 46, pag. 321; 49, pag. 281. 66) STENHOUSE, Phil. J. Trans. 2, pag. 413; Ann. 78, pag. 1. 67) HÜBNER u. v. ADLERSKRON, Ann. 195, pag. 43. 68) HÜBNER u. S. M. BABCOCK, Ber. 12, pag. 1345. 69) A. CAHOURS, Ann. chim. phys. (3) 27, pag. 462; Ann. 69, pag. 230. 70) E. HERZOG, Dissert. Göttingen 1879. 71) BEILSTEIN, Ann. 130, pag. 243. 72) R. SCHMITT, Zeitschr. f. Chem. Pharm. 1864, pag. 321. 73) E. TUMMELEY, Ann. 251, pag. 186. 74) L. GEBEK, Ann. 251, pag. 188. 75) R. SCHMITT, Jahresb. 1864, pag. 423. 76) P. GRIESS, Ber. 12, pag. 2307. 77) C. W. DABNEY, Am. Chem. J. 5, pag. 20; Jahresb. 1883, pag. 906. 78) P. GRIESS, Ber. 2, pag. 47. 79) P. GRIESS, Journ. f. pr. Chem. (2) 1, pag. 235. 80) A. SAYTZEFF, Ann. 133, pag. 321. 81) A. CAHOURS, Ann. chim. phys. (3) 13, pag. 92. 82) O. MENDIUS, Ann. 103, pag. 39 83) J. REMSEN, Ann. 179, pag. 107; Sill. Am. J. (3) 6, pag. 284. 84) G. PISANELLO, Gazz. chim. ital. 18, pag. 346; Ber. 22 Ref., pag. 237 85) R. KOCH, Chem. Centr. 1890, 2, pag. 703. 86) HÜBNER u. MANDT, Ber. 10, pag. 1701; MANDT, Dissert. Göttingen 1875. 87) H. BAUM, Ber. 22 Ref., pag. 175 (Patent). 88) C. ARBENZ, Ann. 257, pag. 82. 89) F. TIEMANN u. PARRISIUS, Ber. 13, pag. 2358. 90) F. TIEMANN u. REIMER, Ber. 12, pag. 997. 91) M. ASCHER, Ann. 161, pag. 11. 92) C. W. BLOMSTRAND, Ber. 5, pag. 1088. 93) FAHLBERG, Am. Chemist. J. 2, pag. 196. 94) R. BENEDIKT u. K. HAZURA, Monatsh. f. Chem. 1884, pag. 170. 95) BRUNNER u. SENHOFER, Ber. 13, pag. 2356. 96) H. BISTRYCKI u. v. KOSTANECKI, Ber. 18, pag. 1985. 97) SENHOFER, Ber. 12, pag. 1259. 98) F. TIEMANN u. PARISIUS, Ber. 13, pag. 2376. 99. W. WILL, Ber. 16, pag. 2117. 100) F. TIEMANN u. L. LEWY, Ber. 10, pag. 2212. 101) BARTH u. SENHOFER, Wien. Acad. Ber. 1879, 80,

stituenten in der bezeichneten Weise angeordnet haben müssten, jedoch unterscheiden sich dieselben in ihrem Schmelzpunkt und in der Zusammensetzung ihres Bleisalzes.

Die durch Behandlung mit salpetriger Säure aus α-Amido-m-Brombenzoësäure in warmer wässriger Lösung entstandene Bromsalicylsäure besitzt den Schmp. 219—220°. Das Bleisalz hat die Zusammensetzung $[C_6H_3Br(OH)CO_2]_2Pb$. Eisenchlorid färbt dunkelrothblau (16). — Die aus der Bromamidosalicylsäure, $(CO_2H:OH:Br:NH_2 = 1:2:3:5)$, durch Diazotiren und anhaltendes Kochen des trocknen Diazokörpers mit absolutem Alkohol erhaltene Säure bildet Nadeln vom Schmp. 184°. In kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol löslich. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° spaltet sie Kohlensäure ab und liefert o-Bromphenol.

Calciumsalz, $(C_7H_4BrO_3)_2Ca + 12H_2O$. Warzen.

Bariumsalz, $(C_7H_4BrO_3)_2Ba + 3H_2O$. Schwach röthliche Prismen.

Bleisalz, $C_6H_3Br\genfrac{}{}{0pt}{}{<CO>}{<O>}Pb$. Schwach gelblicher Niederschlag (17).

(a-)m-Bromsalicylsäure, $CO_2H:OH:Br = 1:2:5$. Entsteht beim Bromiren von Salicylsäure mit Phosphorpentabromid (18), mit Brom im trocknen Zustande (19, 20) oder mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung (16). Man lässt hierbei die Lösung, bevor man den Schwefelkohlenstoff verdunstet, einige Stunden stehen. Den Rückstand kocht man zur Entfernung von Salicylsäure mit Wasser (21). Aus β-Amido-m-Brombenzoësäure durch Ersatz der Amido- durch die Hydroxylgruppe vermittelst einer warmen, wässrigen Lösung von Kaliumnitrit (16). Lange Nadeln vom Schmp. 164—165°. Sie giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Bariumsalz, $(C_7H_4BrO_3)_2Ba + 3H_2O$. Leicht lösliche Nadeln.

Silbersalz, $C_7H_4BrO_3Ag$. Weisser Niederschlag.

Kupfersalz, $(C_7H_4BrO_3)_2Cu$. Hellgrüner Niederschlag.

Bleisalz, $(C_7H_4BrO_3)_2Pb$. Weisser, in heissem Wasser schwer löslicher Niederschlag. Aus dem Bariumsalz durch Bleiacetat. Das aus verdünnten Lösungen auskrystallisirende Salz hat die Zusammensetzung $C_7H_3BrO_3Pb$.

Methylester (22, 23), $(C_6H_3Br(OH)CO_2CH_3$. Aus Gaultheriaöl durch Brom oder

---

pag. 504. 102) LOBRY DE BRUYN, Rec. trav. chim. 2, pag. 128. 103) P. v. RAKOWSKI u. W. LEPPERT, Ber. 8, pag. 788. 104) HLASIWETZ u. HABERMANN, Ann. 175, pag. 66; 180, pag. 347. 105) F. TIEMANN u. W. H. M. MÜLLER, Ber. 14, pag. 1985. 106) C. SENHOFER u. F. SARLAY, Monatsh. f. Chem. 1881, pag. 448. 107) J. U. NEF, Ber. 18, pag. 3499. 108) G. KÖRNER u. G. BERTONI, Ber. 14 Ref., pag. 847. 109) J. ZEHENTER, Monatsh. f. Chem. 1881, pag. 468; 1887, pag. 293. 110) SENHOFER u. BRUNNER, Monatsh. f. Chem. 1880, pag. 468; Jahresb. 1880, pag. 850. 111) W. WILL, Ber. 18, pag. 1323. 112) v. KOSTANECKI, Ber. 18, pag. 3205. 113) H. SCHIFF, Ann. 245, pag. 36. 114) WILL u. ALBRECHT, Ber. 17, pag. 2100. 115) WILL u. JUNG, Ber. 17, pag. 1090. 116) W. WILL, Ber. 16, pag. 2106. 117) P. GRIESS, Ber. 11, pag. 2196. 118) J. A. STEBBINS, Ber. 13, pag. 716. 119) R. NIETZKI, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, pag. 435 (Patent). 120) L. GEBECK, Ann. 251, pag. 188. 121) R. MELDOLA, Jahresb. 1885, pag. 1058. 122) E. TUMMELEY, Ann. 251, pag. 185. 123) P. F. FRANKLAND, Chem. Soc. J. 37, pag. 746; Jahresb. 1880, pag. 848. 124) V. OLIVERI, Jahresb. 1883, pag. 927. 125) M. FILETI, Gazz. chim. ital. 16, pag. 126. 126) E. PATERNO u. G. MAZZARA, Gazz. chim. ital. 8, pag. 304; Ber. 11, pag. 2030. 127) R. SCHMTT u. C. KRETSCHMAR, Ber. 20, pag. 2703. 128) A. DENINGER, Ber. 21, pag. 1639 129) A. DENINGER, Journ. f. pr. Chem. (2) 42, pag. 550. 131) F. v. HEYDEN Nachfolger, Ber. 23 Ref., pag. 529 (Patent). 132) W. KNEBEL, Journ. f. pr. Chem. (2) 43, pag. 378. 133) P. THIEME, Journ. f. pr. Chem. (2) 43, pag. 470. 134) H. LIMPRICHT, Ann. 263, pag. 224. 135) F. v. HEYDEN Nachf., Ber. 23 Ref., pag. 418 (Patent).

Phosphorpentabromid (19). Man giesst vorsichtig unter Eiskühlung eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff in eine Mischung von gleichen Theilen Gaultheriaöl und Schwefelkohlenstoff. Nach 2—3 Stunden wird letzterer abdestillirt und der Rückstand, nachdem er mit Wasser gewaschen, aus Methylalkohol umkrystallisirt. Lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 61° und Siedep. 264—266°.

Methyläthersäure (23), $C_6H_3Br(OCH_3)CO_2H$. Entsteht durch Verseifung ihres Methylesters beim Erhitzen mit 30 proc. Kalilauge. Das Reactionsprodukt wird zur Trockne gedampft und dann mit 50 proc. Kalilauge behandelt. Das sich hierbei ausscheidende Kalisalz wird mit Salzsäure zerlegt. Lange, feine, farblose Nadeln vom Schmp. 119°. Wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Eisenchlorid färbt nicht.

Es krystallisiren: das Bariumsalz mit $3H_2O$, das Calciumsalz mit $4H_2O$, und das Magnesiumsalz mit $5H_2O$.

Ihr Methylester (23), $C_6H_3Br(OCH_3)CO_2CH_3$, entsteht aus Bromsalicylsäuremethylester beim Erhitzen mit Jodmethyl, Methylalkohol und Kali auf 120°. Lange, farblose, glänzende Nadeln, welche bei 39—40° schmelzen, bei 295—296° sieden, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol sind.

Aethyläthersäure (23), $C_6H_3Br(OC_2H_5)CO_2H$. Nadeln vom Schmelzpunkt 130—131°.

Das Bariumsalz krystallisirt mit 4 Mol., des Calciumsalz mit 3 Mol. Wasser.

Aethyläthersäure-Methylester (23), $C_6H_3Br(OC_2H_5)CO_2CH_3$. Bildet sich, wenn man in die methylalkoholische Lösung ihrer Säure HCl bis zur Sättigung leitet. Lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 49°. Siedep. 300—302°.

Propyläthersäure (23), $C_6H_3Br(OC_3H_7)CO_2H$. Farblose Nadeln vom Schmp. 62—63°.

Propyläthersäure-Methylester (23), $C_6H_3Br(OC_3H_7)CO_2CH_3$. Nadeln vom Schmelzpunkt 1—2°, Siedep. 321—324° bei 741 Millim. Druck.

Isopropyläthersäure (23), $C_6H_3Br(OC_3H_7)CO_2H$. Farblose Nadeln vom Schmp. 101—102°.

Isopropyläthersäure-Methylester (23), $C_6H_3Br(OC_3H_7)CO_2CH_3$. Siedet bei 303—305°.

(a-)m-Bromsalicylsäure-Phenylester (24), $C_6H_3Br(OH)CO_2C_6H_5$. Weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 98·5°.

m-m-Dibromsalicylsäure (17, 25), $C_6H_2Br_2(OH)CO_2H(CO_2H:OH:Br:Br = 1:2:3:5)$. Entsteht aus Diazobromsalicylsäure beim gelinden Erwärmen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure. Aus Salicylsäure durch Einwirkung von Brom.

Man arbeitet am besten in Eisessiglösungen, indem man etwa 1 At. Brom mehr als berechnet anwendet. Nach einigen Stunden fällt man das Produkt mit Wasser, entfernt alle flüchtigen Substanzen durch Kochen mit Wasser und reinigt schliesslich noch durch das Bariumsalz.

Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 223° (17), 219° (23, 25), die sich schwer in kochendem, fast nicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol lösen. Mit Eisenchlorid giebt sie eine violette Färbung. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 230° entsteht o p-Dibromphenol, o-Bromphenol und s-Tribromphenol (23).

Bariumsalz, $(C_7H_3Br_2O_3)_2Ba + 4H_2O$. Lange, farblose Nadeln.

Bleisalz, $C_6H_2Br_2\langle{}^{CO}_{O}\rangle Pb$. In Wasser unlösliche Nadeln.

Methylester (23), $C_6H_2Br_2(OH)CO_2CH_3$. Durch weiteres Bromiren des Bromsalicylsäuremethylesters erhalten. Lange, farblose, glänzende Nadeln, welche bei 148—149° schmelzen.

Dibromsalicylmethyläthersäure (23), $C_6H_2Br_2(OCH_3)CO_2H$. Ent-

steht durch Verseifung ihres Esters. Lange Nadeln vom Schmp. 193—194°. Kaum in Wasser, leicht in Alkohol löslich.

Das Bariumsalz krystallisirt mit $2\frac{1}{2}H_2O$. Ihr Methylester (23) bildet lange, farblose Nadeln vom Schmp. 53°. Darstellung vergl. die entsprechende Monobromverbindung.

Dibromsalicyläthyläthersäure (23), $C_6H_2Br_2(OC_2H_5)CO_2H$. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln, welche bei 155—156° schmelzen.

Ihr Methylester (23) bildet Nadeln vom Schmp. 43—44°.

Dibromsalicylsäureamid (26), $C_6H_2Br_2(OH)CONH_2$. Erhalten durch Vermischen einer concentrirten, warmen, wässrigen Lösung des Salicylamids mit überschüssigem Bromwasser. Weisse, seideglänzende Nadeln. Nicht in Wasser, schwer in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol und Aether löslich. Eisenchlorid färbt röthlich violett. Aus der alkalischen Lösung fällen Säuren das Amid unverändert wieder aus.

Dibromsalicylsäurethioamid (26), $C_6H_2Br_2(OH)CSNH_2$. Aus dem Thioamid in alkoholischer Lösung durch Bromwasser. Schwer lösliche, mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 230°.

Dibromsalicenylamidoxim (26), $C_6H_2Br_2(OH)C\begin{smallmatrix}\nearrow NOH\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}$. Aus dem Thioamid durch Hydroxylaminchlorhydrat und Soda. Kochen bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Weisse, atlasglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 180°. Schwer in Benzol und Ligroïn löslich.

m-p-Dibromsalicylsäure (25), $C_6H_2Br_2(OH)CO_2H$; ($CO_2H:OH:Br:Br$ = 1:2:3:4 oder 1:2:4·5). Entsteht aus m-p-Dibromnitrobenzoësäure (Schmelzpunkt 162°), nach Ueberführung in die Amido- (Schmp. 225°) und Diazosäure. Farblose Nadeln vom Schmp. 218° (F. SMITH). Eisenchlorid färbt violett.

Tribromsalicylsäure, $C_6HBr_3(OH)CO_2H$(?) (19). Bei längerer Einwirkung von Brom auf Salicylsäure im Sonnenlicht. Lässt sich nicht rein darstellen. Liefert beim Erhitzen mit Baryt Tribromphenol.

Tribromphenylsalicylsäure (27), $C_6HBr_3(OC_6H_5)CO_2H$. Durch dreistündiges Erhitzen von Phenylsalicylsäure mit einem Ueberschuss von Brom und Wasser auf 150°. Man reinigt sie durch Lösen in Natriumcarbonat und Fällen mit Säure, Waschen mit sehr verdünntem Alkohol und Umkrystallisiren aus Eisessig. Farblose Nadeln vom Schmp. 176°. Nicht in kaltem, wenig in heissem, leicht in Alkohol und Aether löslich. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 150° entsteht das Xanthon. Concentrirte Salzsäure wirkt bei 220° noch nicht ein.

Silbersalz (27), $C_{13}H_6Br_3O_3Ag$. Weisse, in Wasser unlösliche Flocken.

Aethylester (27), $C_6HBr_3(OC_6H_5)CO_2C_2H_5$. Prismen vom Schmp. 67°.

Jodsalicylsäuren.

(v-)m-Jodsalicylsäure (28), $C_6H_3J(OH)CO_2H$; ($CO_2H:OH:J$ = 1:2:3) Wird dargestellt durch Kochen von Salicylsäure mit Jod und Alkohol. Neben ihr entstehen noch die (a-)m-Jodsalicylsäure und die Dijodsalicylsäure.

Letztere und unangegriffene Salicylsäure werden von den beiden Monojodsäuren vermittelst ihrer Bariumsalze getrennt, indem das der Salicylsäure in Wasser leicht, das der Dijodsäure fast nicht löslich ist. Aus dem Filtrat des mit Bariumcarbonat gekochten Reactionsproduktes scheiden sich daher die Bariumsalze der Monojodsäuren ab. Diese trennt man, nachdem sie wieder in Freiheit gesetzt, durch eine systematische, fractionirte Krystallisation aus Wasser, worin die (v-)m-Jodsalicylsäure etwas leichter löslich ist, als die (a-)m-Jodsalicylsäure.

Lange, feine Nadeln vom Schmp. 198°. Giebt mit Eisenchlorid eine Violettfärbung. — Bariumsalz, $(C_7H_4JO_3)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. Concentrisch gruppirte Nadeln.

(a-)m-Jodsalicylsäure, $CO_2H:OH:J = 1:2:5$. Erhitzt man Salicylsäure mit Jod so lange, bis die Schmelze ins Sieden geräth (29), so entsteht hierbei noch keine Jodsalicylsäure (30), sondern erst dann, wenn man die Schmelze mit Natronlauge und hierauf mit Salzsäure behandelt, indem durch hierbei gebildete Jodsäure der reducirende Einfluss der bei der Substitution entstehenden Jodwasserstoffsäure aufgehoben wird. Daher entsteht Jodsalicylsäure auch einfach beim Lösen von Jod und Salicylsäure in Natronlauge und Ansäuern mit Salzsäure (30), oder beim Behandeln wässriger Lösungen von Salicylsäure und Jodsäure mit Jod oder Jodwasserstoffsäure (30, 31). Ferner beim Kochen der alkoholischen Lösung von Salicylsäure mit Jod (28), oder in der Kälte beim wechselweisen Eintragen von Jod und Quecksilberoxyd in die in Alkohol gelöste Salicylsäure (32). Beim Eingiessen einer Lösung von Jod in Chloroform in eine ebensolche der Salicylsäure (33). Bei Einwirkung von Jod auf trocknes salicylsaures Silber unter stürmischer Reaction, wenn man jedes für sich fein pulverisirt, dann innig gemengt in einer Retorte gelinde erwärmt (34). Bei allen diesen Bildungsweisen entsteht in grösserer oder kleinerer Menge die Isomere, die Dijodsäure und nach dem zuerst angeführten Verfahren sogar die Trijodsäure (Trennung vergl. (v-)m-Jodsalicylsäure und Dijodsalicylsäure). Die (a-)m-Jodsalicylsäure allein erhält man durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf die p-Diazosalicylsäure (35, 36). Lange Nadeln vom Schmp. 197°. Schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Von concentrirter Jodwasserstoffsäure wird sie schon unter 100° angegriffen. bei 100° erfolgt die Rückwärtssubstitution des Jods durch Wasserstoff vollständig (30). Beim Schmelzen mit Kali wird sie in p-Oxysalicylsäure übergeführt (28). Beim Erhitzen spaltet sie Kohlensäure ab unter Bildung von Jodphenol. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung violett.

Salze (31). Kaliumsalz mit $3H_2O$. Farblose Blättchen.

Natriumsalz. Wasserfreie, farblose Schuppen, die bei 20° in 13 Thln. Wasser löslich sind.

Ammoniumsalz, $3\frac{1}{2}H_2O$ enthaltende Nadeln.

Bariumsalz, $(C_7H_4JO_3)_2Ba + 4H_2O$. Weisse, stark glänzende Schuppen; bei 20° in 78 Thln. Wasser löslich. Eine gesättigte Lösung des Salzes in erwärmtes Barytwasser gegossen, giebt das Bariumsalz, $C_6H_3J{<}^{CO}_{O}{>}Ba + 2H_2O$. Büschel und Sterne von Nadeln.

Calcium- und Magnesiumsalz krystallisiren mit $6H_2O$ in Prismen (37). Silbersalz bildet harte Körner, Bleisalz einen weissen Niederschlag.

Aethylester (36), $C_6H_3J(OH)CO_2C_2H_5$. Aus dem Silbersalz durch Aethyljodid. Farblose Nadeln. Schmp. 70—71°.

Dijodsalicylsäure (29), $C_6H_2J_2(OH)CO_2H(CO_2H:OH:J:J = 1:2:3:5)$. Nebenprodukt bei der Darstellung der (a-)m-Jodsalicylsäure. Wird am besten dargestellt nach der Methode WESELSKY (32), indem man in die alkoholische Lösung der Salicylsäure (1 Mol.) abwechselnd Jod (2 Mol.) und Quecksilberoxyd einträgt. Man trennt vermittelst der Natrium- oder Bariumsalze von der Monojodsäure. Nadeln, welche sich bei etwa 212—215° zu bräunen anfangen und bei 220—230 unter Zersetzung schmelzen. Löslich in 1428 Thln. Wasser bei 15° und in 656 Thln. kochendem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Aether (31). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Oxysalicylsäure und Protocatechusäure (38). Mit Eisenchlorid tritt Violettfärbung ein. Bildet schwer lösliche Salze (31).

Kaliumsalz ($+\frac{1}{2}$Mol. H_2O). Röthliche Schuppen. Löslich in 180·7 Thln. Wasser von 20°.

Natriumsalz, ($+2\frac{1}{2}H_2O$). Stark glänzende, platte Nadeln. Löslich in 49·6 Thln. Wasser von 20°.

Ammoniumsalz ($+\frac{1}{2}H_2O$). Baumartig verzweigte Nadeln. Löslich in 316 Thln. Wasser von 20°.

Bariumsalz, ($+3H_2O$). Lange, glänzende Nadeln. Löslich in 1350 Thln. Wasser von 18°. Durch Barytwasser erhält man das

Basische Bariumsalz, $C_6H_2J_2<^{CO}_{O}>Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$. Kleine, seideglänzende Tafeln. Reagirt alkalisch.

Calciumsalz, ($+5H_2O$). Glänzende Nadeln. Löslich in 1160 Thln. Wasser von 18°.

Trijodsalicylsäure, $C_6HJ_3(OH)CO_2H$. Nebenprodukt bei der Darstellung der (a-)m-Jodsalicylsäure nach LAUTEMANN (29). Gelbliche Nadelbüschel, welche bei 157° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Ausserordentlich leicht zersetzbar. Sie entsteht nicht bei Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf alkoholische Salicylsäure, selbst nicht bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Jod (32). Alkalien erzeugen Dijodphenylenoxyd, $C_6H_2J_2O$.

m-Chlorjodsalicylsäure (15), $C_6H_2ClJ(OH)CO_2H(CO_2H:OH:Cl:J = 1:2:5:3)$. Enteht aus (a-)m-Chlorsalicylsäure durch Behandlung in alkoholischer Lösung mit Jod und Quecksilberoxyd. Nadeln vom Schmp. 224°. In heissem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Natriumsalz, ($+2H_2O$). Lange, flache Nadeln

Bariumsalz, $[C_6H_2ClJ(OH)CO_2]_2Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$.

Calciumsalz, ($+5H_2O$), und

Magnesiumsalz, ($+5\frac{1}{2}H_2O$), bilden blassrothe Nadeln.

Zinksalz, ($+3H_2O$). In heissem Wasser leicht lösliche Nadelbüschel.

Methylester, $C_6H_2ClJ(OH)CO_2CH_3$. Aus dem Silbersalz durch Methyljodid. Flache Nadeln vom Schmp. 129—130°.

Aethylester. Weisse Tafeln. In heissem Alkohol leicht löslich.

Nitrosalicylsäuren.

Eine Nitrosalicylsäure erhielten FOURCROY und VAUQUELIN (39), als sie Indigo mit verdünnter Salpetersäure behandelten. Sie hielten sie jedoch für identisch mit der Benzoësäure. Indem CHEVREUIL (40) eben diese Säure unter dem Namen Indigosäure als eine eigenthümliche flüchtige Säure beschrieb, erkannte er ihren von der Benzoësäure verschiedenen Charakter. Näher untersucht wurde sie dann von BUFF (41) und in ihrer Zusammensetzung von DUMAS (42) richtig ermittelt, wie MARCHAND (43) bestätigte. Letzterer wie GERHARDT (20) fanden, dass die Indigosäure indentisch sei mit der durch Nitrirung der Salicylsäure erhaltenen Nitrosalicylsäure, welche auch CAHOURS (19) durch Verseifung ihres Methylesters (entstanden durch Nitrirung von Gaultheriaöl) gewonnen hatte. Im Jahre 1846 erhielt PIRIA (44) durch Behandlung von Salicin mit Salpetersäure neben Helicin und Nitrosalicylsäure eine dieser isomere Säure, welcher er den Namen Anilotinsäure beilegte. Obgleich PIRIA, veranlasst durch die Zweifel, welche MAJOR (45) in die Richtigkeit seiner Untersuchungen setzte, dieselben wiederholte und die früheren Resultate bestätigt fand (46), gelang es ihm nicht, sich für die Existenz zweier Nitrosalicylsäuren Glauben zu verschaffen, weil die Untersuchungen von STRECKER (47) und WERTHER (48) ebenfalls zu dem Schluss führten, dass die von PIRIA beschriebene Anilotinsäure nicht als verschieden zu betrachten sei von den Nitrosalicylsäuren, welche auf anderem Wege erhalten waren, zumal da auch eine Isomere dieser Säuren, auf Grund der damaligen theoretischen Anschauungen, nicht abzusehen war. Erst 1870 kam

SCHIFF (49) auf diesen Gegenstand zurück und zeigte später in Gemeinschaft mit MASINO (50), gestützt auf die Untersuchungen HÜBNER's und seiner Schüler (51), dass beim Nitriren sowohl von Salcin als von Indigo und Salicylsäure stets zwei isomere Nitrosalicylsäuren entstehen, deren eine mit der Anilotinsäure PIRIA's identisch ist, während die Indigosäure als ein Gemenge der o- und p-Nitrosalicylsäure anzusehen ist.

(v-)m-Nitrosalicylsäure (51), $C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2H(CO_2H:OH:NO_2 = 1:2:3)$. Dieselbe wurde zuerst von PIRIA (44, 46) unter dem Namen Anilotinsäure beschrieben. Er führt sie auf unter den Produkten, welche er beim Behandeln von Salicin mit kalter, verdünnter Salpetersäure erhalten hatte. Sie entsteht beim Erhitzen von o-Nitrophenol mit Tetrachlorkohlenstoff und alkoholischer Kalilauge auf 100—140° (52) und aus ihrem Aldehyd durch Oxydation (54).

Darstellung: 100 Grm. Salicylsäure werden mit 170 Grm. Natriumnitrit und 150 Grm. Wasser in einem grossen Gefässe gemischt. Hierzu giebt man rasch 1 Liter Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·52 und einer Temperatur von 60°. Die Reaction muss heftig von Statten gehen. Ist die Masse nicht roth geworden, giebt man sofort noch ca. 100 Cbcm. englische Schwefelsäure hinzu. Man setzt auch zweckmässig das Gefäss vor Zusatz der Schwefelsäure auf ein kochendes Wasserbad. Die gebildete Nitrosäure wird abfiltrirt und dann mit Thierkohle längere Zeit gekocht (129).

Die Säure bildet lange, farblose Nadeln, welche mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisiren, bei 125° schmelzen und beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entwässert werden. Die nun aus Benzol umkrystallisirten, wasserfreien Krystalle zeigen den Schmp. 144°. Letztere werden durch langsame Wasseraufnahme an der Luft weiss. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Mit Eisenchlorid giebt sie eine blutrothe Färbung. Ihr elektrisches Leitungsvermögen ist von OSTWALD untersucht worden. Sie kann weiter nitrirt, bromirt und jodirt werden.

Kaliumsalz, $C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2K$. Lange, gelbe, in heissem Wasser sehr leicht lösliche Nadeln.

Natriumsalz, $C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2Na$. Gelbrothe Blättchen.

Bariumsalz, $[C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2]_2Ba$. Goldgelbe Blättchen, oder, sehr langsam entstanden, goldgelbe, stark lichtbrechende, derbe Nadeln. Giebt, mit Ammoniak behandelt, das

basische Bariumsalz, $C_6H_3(NO)_2{<}^{CO}_{O}{>}Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$. Dicke, blaurothe Nadeln.

Strontiumsalz, $[C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2]_2Sr$. Gelbrothe Krystalldrusen, sehr leicht löslich in Wasser.

Magnesiumsalz, $C_6H_3(NO_2){<}^{CO}_{O}{>}Mg + 2H_2O$. Gelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Bleisalz, $C_6H_3(NO_2){<}^{CO}_{O}{>}Pb$. Gelber Niederschlag. Aus dem Kaliumsalz durch Bleiacetat.

Silbersalz, $C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2Ag$. Kurze, farblose Nadeln.

Methylester (15), $C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2CH_3$. Man erhält ihn beim Einleiten von salpetriger Säure in abgekühltes Gaultheriaöl, bis dasselbe rothbraun geworden ist. Nach mehreren Stunden scheiden sich Krystalle ab, von denen ein Theil in Aether schwer löslich ist. Es ist dieser der Ester der (v-)m-Nitrosalicylsäure, der, umkrystallisirt, bei 118° schmelzende Octaëder bildet. Der beim Waschen mit Aether in Lösung gegangene Theil ist der Ester der isomeren Nitrosäure.

Aethylester (51), $C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2C_2H_5$. Entsteht aus dem Silbersalz der Säure beim Erhitzen mit Jodäthyl auf 140—190°. Grosse Krystalltafeln, die in kaltem Alkohol und Wasser wenig löslich sind.

Das Natriumsalz, $C_6H_3(NO_2)ONaCO_2C_2H_5$, bildet gelbrothe Nadeln, welche in Wasser gelöst, mit Silbernitrat eine orangerothe Fällung des Silbersalzes geben.

Nitrosalicyläthyläthersäure-Aethylester (51), $C_6H_3(NO_2)(OC_2H_5)CO_2C_2H_5$. Beim vorsichtigen Eintragen des Silbersalzes des Aethylesters in Jodäthyl und darauf folgendem Erhitzen auf 130°. Er bildet ein dickflüssiges, angenehm riechendes Oel, das in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer löslich ist.

(v-)m-Nitrosalicylsäure-Phenylester (57, 132), $C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2C_6H_5$. Vermittelst Phenol und Phosphoroxychlorid erhalten. Bildet prismatische Krystalle vom Schmp. 101°. Seine Acetylverbindung schmilzt bei 95°.

(v-)m-Nitrosalicylsäure-Amid (51), $C_6H_3(NO_2)(OH)CONH_2$, wird erhalten beim Erhitzen des Aethylesters mit alkoholischem Ammoniak auf 100°. Es krystallisirt aus Wasser, Alkohol und Benzol in farblosen Nadeln. Schmelzpunkt 145—146°. Eisenchlorid färbt die Lösung blutroth.

Bariumsalz, $[C_6H_3(NO_2)(CONH_2)O]_2Ba + 2H_2O$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag.

Das Calciumsalz krystallisirt mit $4H_2O$, das Bleisalz mit $2H_2O$ und hat die Zusammensetzung $C_6H_3(NO_2)(CONH_2)OPbOH$.

(a-)m-Nitrosalicylsäure, Indigsäure, Anilsäure, Nitrospirsäure, $C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2H(CO_2H:OH:NO_2 = 1:2:5)$. Sie entsteht aus ihrem Aldehyd durch Oxydation (54). Ferner neben ihrer isomeren beim Nitriren von Salicylsäure (20, 42), Salicylaldehyd (20, 42), Salicin (20, 44, 46) und Indigo (39, 40, 50); beim Kochen von (a-)m-Nitro-o-Amidobenzoësäure mit Kalilauge (58); beim Erhitzen von p-Nitrophenol mit Tetrachlorkohlenstoff und alkoholischer Kalilauge auf 100° (52); beim Erwärmen von Dinitrosalicylphenyläthersäure (Schmp. 153°) mit rauchender Salpetersäure (88).

Darstellung: 100 Grm. Salicylsäure werden mit 130° Grm. Natriumnitrit und 150 Grm. Wasser verrührt und hierzu langsam 1·2 Liter Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·52, welche nicht über 15° warm sein darf, unter tüchtigem Rühren eingetragen. Nach 4 Stunden wird auf 50° erwärmt, dann stehen gelassen, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen und schliesslich auf dem Wasserbade erhitzt. Die sich beim Erkalten ausscheidende Nitrosäure darf höchstens schwach rosa gefärbt sein (129).

Die Säure bildet lange, farblose Nadeln, die ohne Krystallwasser aus Wasser krystallisiren und bei 228° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich. 1475 Thle. Wasser von 15·5° (50) oder 585 Thle. von 22° (52) lösen 1 Thl. der Säure. Eisenchlorid färbt blutroth. Beim Behandeln mit Salpetersäure entsteht Dinitrosalicylsäure und Pikrinsäure.

Kaliumsalz (51), $C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2K$. Sehr leicht lösliche, gelbrothe Nadeln.

Ammoniumsalz, $C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2NH_4$. Derbe, leicht lösliche Nadeln.

Bariumsalz, $[C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2]_2Ba + 6H_2O$. Gelbe, leicht lösliche Nadelbüschel. Durch Bariumcarbonat erhalten.

Basisches Bariumsalz, $C_6H_3NO_2{<}^{CO_2}_{O}{>}Ba + 2H_2O$. Vermittelst Bariumhydroxyd erhalten, bildet schwer lösliche, atlasglänzende Blättchen.

Calciumsalz, $[C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2]_2Ca + 6H_2O$. Farblose Nadeln.

Strontiumsalz, $[C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2]_2Sr + 5\frac{1}{2}H_2O$. Atlasglänzende, farblose Nadeln, in kaltem Wasser mässig löslich.

Magnesiumsalz, $C_6H_3NO_2{<}^{CO_2}_{O}{>}Mg + 4H_2O$. Citronengelbe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystallwarzen.

Zinksalz, $[C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2]_2Zn + 5H_2O$. Breite, kurze Nadeln.

Bleisalz, $C_6H_3(NO_2)\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2}{O}Pb + H_2O$. Kleine, goldgelbe Krystalle.

Silbersalz, $C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2Ag$. Zarte, farblose Nadeln.

Methylester, $C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2CH_3$. Er entsteht neben dem Ester der (v-) m-Nitrosalicylsäure (vergl. d.) beim Einleiten von salpetriger Säure in Wintergrünöl (15), oder beim Behandeln desselben mit kalter, rauchender Salpetersäure (59, 60). Lange, weisse Nadeln vom Schmp. 94° (15), welche in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich sind. — Sein Ammoniumsalz bildet hellgelbe Nadeln (60).

Aethylester, $C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2C_2H_5$. Aus dem Silbersalz durch Jodäthyl und durch Nitrirung des Salicylsäureäthylesters mit rauchender Salpetersäure. Zolllange, farblose Nadeln vom Schmp. 92—93°, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich sind (48, 51). — Natriumsalz, $C_6H_3(NO_2)(ONa)CO_2C_2H_5$. Feine, gelbe Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Propylester, $C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2C_3H_7$ [CAHOURS (63)].

Phenylester (132), $C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2C_6H_5$. Durch Nitrirung des Salols oder aus (a-)m-Nitrosalicylsäure, Phenol und Phosphoroxychlorid erhalten. Nadeln vom Schmp. 150 bis 151°. Bildet ein Acetylderivat, welches in feinen, weissen, bei 118° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Methyläthersäure (56, 61, 62), $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)CO_2H$. Sie bildet sich beim Eintragen der Salicylmethyläthersäure in kalte, rauchende Salpetersäure oder durch Abdampfen der ersteren mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·2. Feine, farblose Nadeln vom Schmp. 149°, die bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren, sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem, sowie in Alkohol und Aether lösen.

Aethyläthersäure, $C_6H_3(NO_2)(OC_2H_5)CO_2H$. Man erhält dieselbe wie ihre Homologe aus der Aethyläthersäure (61) oder bei 7 stündigem Erhitzen von nitrirtem Gaultheriaöl mit Jodäthyl und Kali im Wasserbade und Verseifung des entstandenen Methylesters (61), ferner noch aus Aethylsalicylaldehyd durch Digeriren mit concentrirter Salpetersäure (56). Sie krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen, seideglänzenden Blättchen vom Schmp. 161°, welche unzersetzt sublimiren und in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Bariumsalz, $[C_6H_3(NO_2)(OC_2H_5)CO_2]_2Ba + 2H_2O$. Farblose, oft kreuzweis verwachsene Säulen, welche sich am Licht gelb färben und ziemlich leicht in kaltem Wasser lösen.

(a-)m-Nitrosalicyläthyläthersäureäthylester (51), $C_6H_3(NO_2)(OC_2H_5)CO_2C_2H_5$. Er entsteht aus dem Silbersalz des entsprechenden Nitrosalicylsäure-Aethylesters durch Erhitzen mit Jodäthyl auf 125°, und krystallisirt aus Alkohol in farblosen, derben Nadeln vom Schmelzpunkt 98°. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak geht er in (a-)m-Nitro-o-Amidobenzoësäureäthylester (Schmp. 145°) über. Mit Methylamin erhält man die entsprechende Methylamidoverbindung (133).

(a-)m-Nitrosalicylsäureamid (51), $C_6H_3(NO_2)(OH)CONH_2$. Man erhält es durch Erhitzen des Aethylesters mit alkoholischem Ammoniak auf 140°. Es bildet farblose Nadeln, welche bei 225° schmelzen, in Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich sind. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tief blutroth gefärbt.

Kaliumsalz, $C_6H_3(NO_2)(OK)CONH_2 + H_2O$. Rothe Nadeln. Barium-, Calcium- und Bleisalz krystallisiren mit $4H_2O$.

(a-)m-Nitrosalicylsäureanilid (64), $C_6H_3(NO_2)(OH)CONHC_6H_5$.

Man trägt in 6 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·44 und 4 Grm. Eisessig allmählich 5 Grm. Salicylanilid, welches man mit Eisessig zu einem dicken Brei angerührt hat, bei 8° ein. Die Abscheidung des entstehenden Niederschlages wird durch Wasser-Zusatz beschleunigt. Nach-

dem derselbe filtrirt, wird er in Natronlauge gelöst und durch Salzsäure wieder gefällt, in alkoholischer Lösung mit Thierkohle behandelt und umkrystallisirt.

Farblose, bei 224° schmelzende Nadeln, welche in Wasser nicht, in Benzol und Chloroform schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Letztere Lösung wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Alkali löst es mit gelber Farbe, auch starke Schwefelsäure verändert es nicht, doch Kochen mit Natronlauge zersetzt es in die Componenten.

Dinitrosalicylsäure, $C_6H_2(NO)_2(OH)CO_2H(CO_2H:OH:NO_2:NO_2 = 1:2:3:5)$. Diese Stellung der Nitrogruppen wurde von HÜBNER und BEHAGHEL VON ADLERSKRON (67) dadurch festgestellt, dass die Verbindung jedes Mal entstand, als sie eine der beiden Mono-Nitrosäuren, gleichgültig welche, weiter nitrirten. Die Säure war schon bekannt durch CAHOURS (65), welcher sie zuerst beim Eintragen von Gaultheriaöl in rauchende Salpeterschwefelsäure erhalten hatte. Dann hatte sie STENHOUSE (66) als Nitropopulinsäure beschrieben, und endlich SALKOWSKI (61) näher untersucht.

Darstellung. Ein Theil trockne Mononitrosalicylsäure wird nach und nach in 5 Thle. rauchende Salpetersäure unter Eiskühlung eingetragen, unter Umrühren gelöst und dann das Gemisch in 4 Raumtheile Wasser gegossen. Die sich ausscheidende Dinitrosalicylsäure wird abgepresst (nicht gewaschen) und aus Wasser umkrystallisirt. Direkt aus Salicylsäure erhält man die Dinitrosäure beim Eintragen von 10 Grm. Salicylsäure in 70 Grm. eiskalter, stärkster, rauchender Salpetersäure. Nach Verdünnung mit 300 Cbcm. kalten Wassers werden die nach 36 Stunden gebildeten Krystallmassen abfiltrirt, mit Fliesspapier gepresst und mit Bariumcarbonat gekocht. Durch Salzsäure gewinnt man aus dem Bariumsalz die freie Säure.

Die Dimetanitrosalicylsäure bildet farblose, an der Luft gelb werdende, dicke, glänzende Tafeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, bei 173° schmelzen, in kaltem Wasser leicht und in kochendem, sowie in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Eisenchlorid erzeugt eine blutrothe Färbung. Sie zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in o-p-Dinitrophenol und CO_2. Bei theilweiser Reduction entsteht Nitroamidosalicylsäure, $(CO_2H:OH:NH_2:NO_2 = 1:2:3:5)$ vom Schmp. 220° (68).

Salze (2, 67).

Basisches Kaliumsalz, $C_6H_2(NO_2)_2(OK)CO_2K + H_2O$. Lange, dunkelrothe Nadeln, die, erhitzt, verpuffen. Auch in verdünntem, heissem Alkohol ziemlich leicht löslich. Aus der wässrigen Lösung scheidet verdünnte Salz- oder Salpetersäure das in Wasser schwer lösliche

Monokaliumsalz, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)CO_2K$, aus. Gelbes Krystallpulver, welches nur durch Kochen mit einem grossen Ueberschuss von Säure zerlegt wird.

Ammoniumsalz, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)CO_2NH_4$. Feurig gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

Bariumsalz, $C_6H_2(NO_2)_2{<}{}^{CO_2}_{O}{>}Ba + 3H_2O$. In kaltem Wasser sehr schwer lösliche, kleine, gelbe Nadeln, die, über Schwefelsäure entwässert, orangeroth werden.

Calciumsalz, $C_6H_2(NO_2)_2{<}{}^{CO_2}_{O}{>}Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln, die bei 175° wasserfrei werden.

Bleisalz, $C_6H_2(NO_2)_2{<}{}^{CO}_{O}{>}Pb + 3H_2O$. Aus Salzlösungen oder der Säure selbst durch Bleiacetat. Gelbe Nadeln, die selbst in kochendem Wasser sehr wenig löslich sind.

Silbersalz, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)CO_2Ag$. Krystallpulver.

Methylester (62, 69), $C_6H_2(NO_2)_2(OH)CO_2CH_3$. Er entsteht durch Eintropfen von Gaultheriaöl in eine gekühlte Mischung von 5 Thln. rauchender Salpetersäure und eben soviel rauchender Schwefelsäure. Er krystallisirt aus Alkohol in schwach gefärbten Blättchen vom Schmp. 127—128° (62).

Ammoniumsalz. Gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, aus deren Lösung Silbernitrat das Silbersalz als gelben, pulvrigen Niederschlag fällt.

Dinitrosalicylsäure-Phenylester (132), $C_6H_2(NO_2)_2(OH)CO_2C_6H_5$. Durch Nitrirung des Salols oder Acetylsalols mit Salpetersäure erhalten. Bildet aus Eisessig Nadeln vom Schmp. 183°, die in Alkohol schwer löslich sind. Die Acetylverbindung krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmp. 118°.

Dinitrosalicylsäure-o-Nitrophenylester(132), $C_6H_2(NO_2)_2(OH)CO_2—C_6H_4(NO_2)$. Durch Nitriren des Salols mit Salpeterschwefelsäure erhalten. Silberglänzende Blättchen vom Schmp. 100°. Als zweites Produkt entsteht

der Dinitrosalicylsäure-p-nitrophenylester (132). Gelblich-weisse Nadeln vom Schmp. 176°. Die Acetylverbindung schmilzt bei 156°.

Dinitrosalicylmethyläthersäure-Methylester, $C_6H_2(NO_2)(OCH_3)CO_2CH_3$. Aus dem Silbersalz des Dinitrosalicylsäure-Methylesters durch Jodmethyl. Grosse, dicke, quadratische Prismen vom Schmp. 69°. Giebt, mit Ammoniak erwärmt, Dinitroanthranilsäure-Methylester (62).

Dinitrosalicyläthyläthersäure-Methylester, $C_6H_2(NO_2)_2(OC_2H_5)CO_2CH_3$. Wohl ausgebildete, monokline Prismen vom Schmp. 80°.

Dinitrosalicylsäure-Aethylester (62, 69), $C_6H_2(NO_2)_2(OH)CO_2C_2H_5$. Derselbe wird gebildet, wenn man in die alkoholische Lösung der Dinitrosalicylsäure Chlorwasserstoff einleitet. Er bildet grosse, farblose, bei 99—100° schmelzende Tafeln (67).

Sein Ammoniumsalz krystallisirt in langen, goldglänzenden Nadeln.

Das Silbersalz, aus feingeschlemmtem Silberoxyd und dem Ester, bildet feine, orangegelbe Nadeln oder Kügelchen. Mit Methyljodid giebt es den

Dinitrosalicylmethyläthersäure-Aethylester, $C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)CO_2C_2H_5$. Grosse, dünne, farblose, sechsseitige Tafeln vom Schmp. 47°.

Dinitrosalicyläthyläthersäure-Aethylester, $C_6H_2(NO_2)_2(OC_2H_5)CO_2C_2H_5$. Flache, prismatische Krystalle vom Schmp. 49°.

Dinitrosalicylphenyläthersäure (88), $C_6H_2(NO_2)_2(O\cdot C_6H_5)CO_2H$.

Sie wird dargestellt, indem man 1 Thl. Salicylphenyläthersäure in 5 Thle. auf 0° abgekühlte Salpetersäure einträgt, die Lösung nach ½ stündigem Stehen in Wasser giesst und die harzig ausgeschiedene Dinitrosäure durch Ueberführung in das schwer lösliche Bariumsalz von mitgebildeter Nitrosalicylsäure und Nitrophenolen trennt.

Sie krystallisirt aus Benzol in farblosen Nadeln, welche bei 153° schmelzen, reichlich in Alkohol, Essigsäure und Chloroform, wenig in Aether und Benzol löslich sind.

Beim Erhitzen mit Salzsäure, Bromwasserstoff oder verdünnter Schwefelsäure auf 240° tritt keine Veränderung ein, auch Ammoniak und Alkali ist ohne Einwirkung. Erwärmen mit rauchender Salpetersäure bewirkt Zerlegung und weitere Nitrirung, es entstehen (a-)m-Nitrosalicylsäure (1, 2, 5) und 1-2-4-Dinitrophenol. Beim Erwärmen auf 150° mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Dinitroxanthon und eine in Wasser lösliche Sulfosäure.

Bariumsalz, $[C_6H_2(NO_2)_2(OC_6H_5)CO_2]_2Ba + 4H_2O$. Gelbe, in kaltem Wasser sehr wenig lösliche Blättchen, dagegen löslich in absolutem Alkohol.

Calciumsalz, $[C_6H_2(NO_2)_2(OC_6H_5)CO_2]_2Ca + 4H_2O$. Blättchen.

Silbersalz, $C_6H_2(NO_2)_2(OC_6H_5)CO_2Ag$. Weisse, feine, sehr explosive Nadeln, die in heissem Wasser löslich sind.

Methylester, $C_6H_2(NO_2)_2(OC_6H_5)CO_2\cdot CH_3$. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure. Prismen vom Schmp. 126°, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff.

Aethylester, $C_6H_2(NO_2)_2(OC_6H_5)CO_2\cdot C_2H_5$. Prismen vom Schmp. 76°.

Amid, $C_6H_2(NO_2)_2(OC_6H_5)CO\cdot NH_2$. Aus dem Aethylester und concentrirtem Ammoniak. Prismen vom Schmp. 166°.

Halogennitrosalicylsäuren.

m-Monochlornitrosalicylsäure (5, 13), $C_6H_2Cl(NO_2)(OH)CO_2H$ ($CO_2H:OH:NO_2:Cl = 1:2:3:5$). Man gewinnt sie beim Nitriren der in Eisessig gelösten (a-)m-Chlorsalicylsäure mit rauchender Salpetersäure. Das Reactionsprodukt wird in Kaliumcarbonat gelöst. Aus der stark eingedampften Lösung scheiden sich zuerst die Kaliumsalze der mitgebildeten substituirten Phenole, dann dasjenige der Chlornitrosalicylsäure aus. Aus diesem wird die freie Säure in Form kurzer, starker Nadeln vom Schmp. 162—163° erhalten, welche in Wasser leicht löslich sind.

Kaliumsalz, $C_6H_2Cl(NO_2)(OH)CO_2K$. Gelbe, verwachsene Nadeln.

Bariumsalz, $[C_6H_2Cl(NO_2)(OH)CO_2]Ba + 4H_2O$. Orangerothe, schwer lösliche Nadeln, welche leicht verwittern.

Silbersalz, $C_6H_2Cl(NO_2)(OH)CO_2Ag$. Schwer löslich.

Aethylester, $C_6H_2Cl(NO_2)(OH)CO_2C_2H_5$. Aus dem Silbersalz durch Jodäthyl. Farblose Nadeln vom Schmp. 89°. Geht mit alkoholischem Ammoniak über in das

Amid, $C_6H_2Cl(NO_2)(OH)CONH_2$ (5, 13, 14). Gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 199°. Leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich, schwer in kaltem Wasser. Kaliumsalz, $C_6H_2Cl(NO_2)(OK)CONH_2$. Lange, röthlich-gelbe Nadeln. Bariumsalz, $[C_6H_2Cl(NO_2)(CONH_2)O]_2Ba$. Kurze, dicke, blutrothe Nadeln, schwer löslich in heissem Wasser.

Monochlordinitrosalicylsäure (7), $C_6HCl(NO_2)_2(OH)CO_2H$. Wird aus der mit Wasser angefeuchteten (a-)m-Chlorsalicylsäure durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure erhalten. Sie bildet, aus Wasser umkrystallisirt, lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 78°.

Monobromnitrosalicylsäure (17), $C_6H_2Br(NO_2)(OH)CO_2H + H_2O$ ($CO_2H:OH:NO_2:Br = 1:2:3:5$).

1 Thl. (a-)m-Bromsalicylsäure (Schmp. 165°), gelöst in 6 Thln. Eisessig, wird eingegossen in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von 5 Thln. rauchender Salpetersäure und dem gleichen Volumen Eisessig. Nach 2 Stunden verdünnt man mit dem 5fachen Volumen Wasser, behandelt die ausgeschiedenen Krystallflocken mit Wasserdampf und krystallisirt aus Wasser um.

Gelbe Nadeln vom Schmp. 175°, welche langsam beim Liegen über Schwefelsäure, schnell bei Erhitzen auf 100—110° ihr Krystallwasser verlieren. Ihre Lösung färbt Wolle und Seide schön gelb (Salicylgelb). Sie zerfallen beim Erhitzen mit Wasser auf 210° in Kohlensäure und p-Brom-o-Nitrophenol.

Bariumsalz, $[C_6H_2Br(NO_2)(OH)CO_2]_2Ba$. Ensteht aus der Säure durch Barytwasser, welches man so lange hinzusetzt, als der anfangs entstehende Niederschlag des basischen Salzes noch gelöst wird. Röthlich-gelbe Nadeln.

Das basische Bariumsalz, $C_6H_2Br(NO_2)\langle{}^{CO_2}_{O}\rangle Ba + 2H_2O$. Purpurrothe, harte Krusten (aus heissem Wasser).

Bleisalz, $[C_6H_2Br(NO_2)(ON)CO_2]_2Pb$. Durch Auflösen des basischen Salzes in warmer, verdünnter Essigsäure erhalten. Gelbe, verwachsene Nadeln.

Das basische Bleisalz, $C_6H_2Br(NO_2)\langle{}^{CO_2}_{O}\rangle Pb$. Aus der Säure durch Bleiacetat. Gelber, in Wasser kaum löslicher Niederschlag.

Amid (25), $C_6H_2Br(NO_2)(OH)CONH_2$. Wird durch Nitriren des Bromsalicylsäureamids erhalten.

Monobromnitrosalicylsäure (17, 70), $C_6H_2Br(NO_2)(OH)CO_2H$. ($CO_2H:OH:Br:NO_2 = 1:2:3:5$). Sie wird dargestellt, indem man der (a-)m-Nitrosalicylsäure (Schmp. 228°) in heissgesättigter Eisessiglösung etwas mehr als die berechnete Menge Brom hinzufügt. Etwa gebildete Phenole werden durch Destillation im Dampfstrom entfernt. Farblose Nädelchen oder Warzen vom

Schmp. 222°, die leicht in Alkohol und heissem Wasser, schwer in kaltem löslich sind.

Kaliumsalz, $C_6H_2Br(NO_2)(OH)CO_2K + 4H_2O$. Seideglänzende, gelbe Nadeln.

Bariumsalz, $[C_6H_2Br(NO_2)(OH)CO_2]_2Ba + 4H_2O$. Grosse, gelbe Nadeln.

Calciumsalz, $[C_6H_2Br(NO_2)(OH)CO_2]_2Ca + 6H_2O$. Gelbe Säulen.

Zinksalz, $C_6H_2Br(NO_2)<^{CO_2}_{O}>Zn + 2\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Nädelchen.

Monojodnitrosalicylsäure (32), $C_6H_2J(NO_2)(OH)CO_2H$; $CO_2H:OH:J:NO_2 = 1:2:3:5$). Sie wird erhalten, wenn man die alkoholische Lösung der (a-)m-Nitrosalicylsäure (Schmp. 228°), abwechselnd mit Jod und Quecksilberoxyd behandelt. Der durch Wasser gefällte Niederschlag wird in Kaliumcarbonat gelöst und eingedampft. Hierbei krystallisirt zuerst das Kaliumsalz des mitentstandenen Dijodnitrophenols in blutrothen Nadeln aus, dann erst das Kaliumsalz der Jodnitrosalicylsäure in orangegelben Nädelchen. Die daraus abgeschiedene Säure krystallisirt aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln, welche in Wasser unlöslich sind.

Basisches Kaliumsalz, $C_6H_2J(NO_2)(OK)CO_2K + 3H_2O$. Kleine, orangerothe Nadeln. Geht durch Zusatz von 1 Mol. Essigsäure in das

Kaliumsalz, $C_6H_2J(NO_2)(OH)CO_2K + 2H_2O$, über. Orangegelbe Krystallwarzen.

Bariumsalz, $[C_6H_2J(NO_2)(OH)CO_2]_2Ba + 6H_2O$. Mennigrothe Nadeln.

Monojodnitrosalicylsäure (37), $C_6H_2J(NO_2)(OH)CO_2H$($CO_2H:OH:NO_2:J = 1:2:3:5$). Durch Nitriren von (a-)m-Jodsalicylsäure in Eisessiglösung vermittelst eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und Eisessig unter Kühlung in einer Kältemischung. Gelbe Nadeln vom Schmp. 204°, kaum in kaltem Wasser löslich, leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Eisenchlorid färbt blutroth.

Natriumsalz, $C_6H_2J(NO_2)(OH)CO_2Na + 3H_2O$. Rothe Prismen.

Bariumsalz, $[C_6H_2J(NO_2)(OH)CO_2]_2Ba + 4H_2O$. Rothgelbe Nädelchen.

Blei- und Silbersalz sind amorph.

Amidosalicylsäuren.

(a-)m-Amidosalicylsäure (51, 71, 72), $C_6H_3(NH_2)(OH)CO_2H$; ($CO_2H:OH:NH_2 = 1:2:5$).

Darstellung: (a-)m-Nitrosalicylsäure (30 Grm.) wird mit 60 Grm. Zinn und 250 Grm. Eisessig so lange gekocht, bis die Nitrosalicylsäure vollständig gelöst ist. Nach Verdünnung mit Wasser kühlt man stark ab, filtrirt und entfernt aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff das gelöste Zinn. Die vom Schwefelzinn befreite Lösung wird mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und eingedampft, während man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff den Luftzutritt verhindert.

Die Säure, welche auch aus Azobenzol-Salicylamid und Azonitrobenzol-Salicylsäure durch Reduction mit Zinnchlorür entsteht (73, 74), bildet atlasglänzende Nadeln. Sie sind in heissem Wasser schwer, in kaltem Wasser und Alkohol nicht löslich. Die wässrige Lösung zersetzt sich an der Luft unter Bildung brauner, amorpher Flocken, sie giebt mit Eisenchlorid anfangs eine kirschrothe Färbung, dann bildet sich ein schwarzbrauner Niederschlag. Beim Erhitzen spaltet sie Kohlensäure ab und bildet p-Amidophenol (75).

Die Säure giebt sowohl mit Säuren als mit Basen Salze. Die Salze zersetzen sich leicht in Lösung, sind aber im trockenen Zustande beständig. In Wasser leicht löslich sind die Salze der Alkalien, schwer löslich die der Schwermetalle (51, 72).

Carboxyamidosalicylsäure (79). Sie entsteht neben Harnstoff durch Erhitzen von Uramidosalicylsäure auf 200° nach der Gleichung: $2C_8H_8N_2O_4 = C_{15}H_{12}N_2O_7 + CON_2H_4$, und bildet mikroskopische Nadeln, welche in kochendem Wasser und Alkohol fast unlöslich sind.

(v-)m-Amidosalicylsäure (51), $C_6H_3(NH_2)(OH)CO_2H(CO_2H:OH:NH_2 = 1:2:3)$. Die freie Säure ist nicht darstellbar. Ihr salzsaures Salz erhält man bei der Reduction der (v-)m-Nitrosalicylsäure vermittelst Zinn und Salzsäure. Dasselbe krystallisirt aus starker Salzsäure in dunklen, in Wasser leicht löslichen Nadeln, welche, mit Benzoylchlorid auf 190° erhitzt, die in farblosen Nadeln krystallisirende und bei 189° schmelzende Benzoylverbindung geben.

Diamidosalicylsäure (80), $C_6H_2(NH_2)_2(OH)CO_2H(CO_2H:OH:NH_2:NH_2 = 1:2:3:5)$.

Sie entsteht unter lebhafter Reaction aus dem Aethylester der entsprechenden Dinitrosäure, wenn man 4—5 Grm. desselben auf Jodphosphor, der mit wenig Wasser angerührt ist, giesst und schwach erwärmt. Nachdem sich der Aether vollkommen gelöst, trägt man weitere 5 Grm. desselben ein und dies so oft, als er sich noch löst. Zu der durch Jod dunkel gefärbten Flüssigkeit fügt man etwas Wasser und dann unter Kochen nach und nach Stückchen von Phosphor, bis sie bernsteingelb geworden ist. Nach dem Erkalten wird filtrirt und das Filtrat eingedampft. Bei genügender Concentration erstarrt dann die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse des Jodhydrats, welches mit der berechneten Menge Soda zerlegt wird.

Die freie Säure krystallisirt in kleinen, farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leichter löslich, in Alkohol unlöslich sind. Essigsäure löst sie nicht. Eisenchlorid färbt erst braunroth, dann lässt es schwarze Flocken fallen. Mit Basen verbindet sie sich nicht, leicht dagegen ist sie in verdünnten Mineralsäuren löslich. Diese Salzlösungen sind mit Ausnahme der des Jodhydrats sehr wenig beständig.

Chlorhydrat, $C_6H_2(CO_2H)(OH)(NH_2)_2 \cdot 2HCl$. Quadratische Prismen. Es giebt kein Platindoppelsalz.

Jodhydrat, $C_6H_2(CO_2H)(OH)(NH_2)_2 \cdot 2HJ + 1\frac{1}{2}H_2O$. Schwach gelblich gefärbte, rhombische Tafeln.

Sulfat, $C_6H_2(CO_2H)(OH)(NH_2)_2H_2SO_4 + H_2O$. Sternförmig gruppirte, schwer lösliche, quadratische Prismen.

Bromamidosalicylsäure (17), $C_6H_2Br(NH_2)(OH)CO_2H(CO_2H:OH:Br:NH_2 = 1:2:3:5)$. Entsteht durch Reduction der entsprechenden Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure. Man befreit durch Schwefelwasserstoff vom Zinn und erhält beim Eindampfen das Chlorhydrat in farblosen, leicht löslichen Nadeln. Die freie Säure ist sehr unbeständig.

Nitroamidosalicylsäure (68), $C_6H_2(NO_2)(NH_2)(OH)CO_2H + H_2O$ $(CO_2H:OH:NH_2:NO_2 = 1:2:3:5)$. Man erhält sie aus der Dinitrosalicylsäure durch partielle Reduction vermittelst Schwefelwasserstoffs, welchen man in ihre warme, ammoniakalische Lösung leitet. Aus Wasser mehrmals umkrystallisirt, bildet sie lange, braune, glänzende Prismen, welche sich bei 200° schwärzen und bei 220° unter Zersetzung schmelzen. Ihre Constitution ist nachgewiesen durch ihre Ueberführung in die (a-)m-Nitrosalicylsäure.

Kaliumsalz, $C_6H_2(NH_2)(NO_2)(OH)CO_2K + H_2O$. Gelbliche Nadeln.

Basisches Kaliumsalz, $C_6H_2(NH_2)(NO_2)(OK)CO_2K + 1\frac{1}{2}H_2O$. Braungelbe Nadeln.

Natriumsalz, $C_6H_2(NH_2)(NO_2)(OH)CO_2Na + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange, grünlich gelbe Nadeln.

Basisches Natriumsalz, $C_6H_2(NH_2)(NO_2)(ONa)CO_2Na + 3H_2O$. Rothe Nädelchen.

Bariumsalz, $[C_6H_2(NH_2)(NO_2)(OH)CO_2]_2Ba + 5\frac{1}{2}H_2O$. Rothbraune Nadeln.

Magnesiumsalz, $C_6H_3(OH)<^{SO_3}_{CO_2}>Mg + 3H_2O$. Rectanguläre Prismen von geringem Glanz, welche an der Luft undurchsichtig werden und in Wasser äusserst leicht löslich sind.

Zinksalz, $C_6H_3(OH)<^{SO_3}_{CO_2}>Zn + 3H_2O$. Aussehen und Verhalten wie das Magnesiumsalz.

Kupfersalz, $C_6H_3(OH)<^{SO_3}_{CO_2}>Cu$. Krystallisirt in grünen, blumenkohlartigen Formen.

Basisches Kupfersalz, $C_6H_3(OH)<^{SO_3}_{CO_2}>Cu + CuO + 2H_2O$. Grünes Krystallpulver.

Cadmiumsalz, $C_6H_3(OH)<^{SO_3}_{CO_2}>Cd + 8H_2O$. Weisse Prismen.

Kobaltsalz, $C_6H_3(OH)<^{SO_3}_{CO_2}>Co + 7H_2O$. Röthliche Prismen.

Bleisalz, $C_6H_3(OH)<^{SO_3}_{CO_2}>Pb + 2H_2O$. In Wasser wenig lösliche Warzen.

Silbersalz, $C_6H_3(OH)(SO_3Ag)CO_2Ag + H_2O$. Schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

Diäthylester, $C_6H_3(OH)(SO_3\cdot C_2H_5)CO_2\cdot C_2H_5$. Er wird aus dem Silbersalz durch Jodäthyl in weissen, seideglänzenden, bei 56° schmelzenden Krystallen erhalten, die sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser lösen und mit Wasserdämpfen flüchtig sind.

Eine isomere Monosulfosalicylsäure erhielt REMSEN in Form ihres Kaliumsalzes, als er die von MENDIUS untersuchte Säure durch Lösen von Salicylsäure in concentrirter Schwefelsäure darstellte und die Mutterlauge der in das Kaliumsalz übergeführten Säure stärker eindunstete. Es schied sich dann ein Salz in grossen, harten, quadratischen (?) Prismen aus, welches die Zusammensetzung $C_6H_3(OH)(SO_3K)CO_2K + 1\frac{1}{2}H_2O$ besass.

Salicenylamidoximsulfonsäure (26), $C_6H_3(OH)(SO_3H)C<^{NOH}_{NH_2}$. Entsteht beim Erwärmen von Salicenylamidoxim mit concentrirter Schwefelsäure auf 150°. Harte, weisse Krystalle, die bei 250° noch unverändert sind, höher erhitzt, sich zersetzen und in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol unlöslich, in heissem Wasser löslich sind.

Disulfosalicylsäure (84), $C_6H_2(OH)(CO_2H)(SO_3H)_2 + 4H_2O$. Trägt man in Salicylsäure zu kleinen Theilen überschüssige Chlorsulfonsäure ein und erhitzt so lange am Rückflusskühler auf 180°, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufhört, so resultirt die Disulfosäure. Man führt sie erst in das Bariumsalz, und nachdem sie aus diesem durch Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt, in das Bleisalz über. Dieses wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat eingeengt, wobei die in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Säure sich in kleinen, röthlichen Krystallen ausscheidet. Diese zerfliessen an der Luft und verwittern über Schwefelsäure, sie schmelzen bei 80° im eigenen Krystallwasser, werden wasserfrei und schmelzen dann bei 145—146°. Höheres Erhitzen zersetzt sie in Kohlensäure, Schwefelsäure und Salicylsäure; die Kalischmelze liefert Phenol und Salicylsäure. Eisenchlorid bringt eine weinrothe Färbung hervor.

Kaliumsalz, $C_6H_2(OH)(CO_2K)(SO_3K)_2 + 3H_2O$. Blättchen.

Natriumsalz, $C_6H_2(OH)(CO_2Na)(SO_3Na)_2 + 3H_2O$. Leicht lösliche Nadeln.

Bariumsalz, $[C_6H_2(OH)(CO_2)(SO_3)_2]_2Ba_3 + 6\frac{1}{2}H_2O$. Bildet Prismen.

Calcium- und Kupfersalz krystallisiren mit 12 Mol. H_2O.

Zinksalz, $[C_6H_2(OH)(CO_2)(SO_3)_2]_2Zn_3 + 15H_2O$. Farblose, sehr leicht lösliche Tafeln.

Cadmiumsalz, $[C_6H_2(OH)(CO_2)(SO_3)_2]Cd_3$. Leicht lösliche Prismen.

Bleisalz, $[C_6H_2(OH)(CO_2)(SO_3)_2]_2Pb_3 + 10H_2O$. Prismen, die in 38 Thln. Wasser löslich sind.

Nitrosulfosalicylsäure (86), $C_6H_2(NO_2)(OH)(SO_3H)CO_2H$; ($CO_2H$: $OH : SO_3H : NO_2 = 1:2:3:5$). Dieselbe wird gebildet beim Erhitzen von (a-)m-Nitrosalicylsäure (Schmp. 228) mit rauchender Schwefelsäure.

Bariumsalz, $(C_7H_2NSO_8)_2Ba_3 + 12H_2O$, und das

Calciumsalz, $(C_7H_2NSO_8)_2Ca_3 + 10\frac{1}{2}H_2O$, bilden haarfeine, gelbe Nadeln.

Amidosulfosalicylsäure (86), $C_6H_2(NH_2)(OH)(SO_3H)CO_2H + H_2O$; ($CO_2H:OH:SO_3H:NH_2 = 1:2:3:5$). Entsteht aus der entsprechenden Nitrosäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. Farblose Nadeln. Liefert keine krystallisirten Salze.

Eine isomere Amidosulfosalicylsäure (86) entsteht beim Behandeln der (a-)m-Amidosalicylsäure mit rauchender Schwefelsäure. Dieselbe krystallisirt mit 3 Mol. H_2O in farblosen, glänzenden Nadeln, und ist etwas schwerer in Wasser löslich, als die soeben genannte. Im Gegensatz zu dieser bildet sie ferner ein in kleinen Warzen krystallisirendes Calciumsalz von der Zusammensetzung $(C_7H_6NSO_6)_2Ca + 5H_2O$.

Oxysalicylsäuren.

Die hierher gehörenden Verbindungen sind bei den Phenolsäuren aufgeführt, β-Resorcylsäure (91—100) Bd. IX, pag. 25, γ-Resorcylsäure (101—102) Bd. IX, pag. 26, Brenzcatechin-o-carbonsäure (28) Bd. IX, pag. 22.

Guajacol-o-carbonsäure (135), $C_6H_3(OCH_3)(OH)CO_2H + 2H_2O$; ($CO_2H:OH:O(CH_3) = 1:2:3$. Durch Erhitzen von Guajacolnatrium mit Kohlensäure auf 100° erhalten. Schmilzt wasserfrei bei 148—150°. Eisenchlorid färbt ihre Lösungen blau.

Hydrochinoncarbonsäure (28, 29, 31, 35, 38, 103—108) Bd. IX, pag. 26.

Pyrogallolcarbonsäure (110—115) Bd. IX, pag. 31.

Phloroglucincarbonsäure (111, 114), Bd. IX, pag. 32.

Oxyhydrochinoncarbonsäure (116), Bd. IX, pag. 34.

Brom-β-Resorcylsäure und Dibrom-β-Resorcylsäure (109), Bd. IX, pag. 26.

Sulfo-β-Resorcylsäure (109), $C_6H_2(SO_3H)(OH)_2CO_2H + 2H_2O$. Trockene β-Resorcylsäure wird mit 4—5 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt und die mit Wasser verdünnte Lösung mit Aether ausgezogen, mit Bleicarbonat in das Bleisalz übergeführt und dieses wieder durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Bei 100° sich zersetzende, hygroskopische Nadeln, welche leicht in heissem Alkohol und Wasser löslich sind. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe, mit Chlorkalklösung eine hellrothe Färbung.

Kaliumsalz, $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)CO_2K + 3\frac{1}{2}H_2O$. Leicht lösliche Prismen.

Ammoniumsalz. Nadelbüschel.

Bariumsalz, $C_6H_2(OH)_2\begin{matrix}<SO_3>\\<CO_2>\end{matrix}Ba + 2H_2O$. In kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

Saures Bariumsalz, $[C_6H_2(OH)_2(CO_2H)SO_3]_2Ba + 3H_2O$. Krystallpulver.

Kupfersalz, $[C_6H_2(OH)_2(CO_2H)SO_3]_2Cu + 15H_2O$. Die Lösung wird durch Ammoniak gelb, braun, roth und schliesslich violett gefärbt. Bei 100° verliert es 10 Mol. H_2O.

Silbersalz, $C_6H_2(OH)_2(CO_2Ag)SO_3Ag$. Leicht lösliche, glänzende Nadeln.

p-Oxysalicylsulfosäure, Sulfogentisinsäure (106), $C_6H_2(OH)_2(SO_3H)$ CO_2H. Sie entsteht bei längerem Erwärmen von 1 Thl. p-Oxysalicylsäure mit 1 Thl. Phosphorsäureanhydrid auf 130°. Die unveränderte Oxysalicylsäure wird

mit Aether ausgeschüttelt und die wässrige Lösung nach Zugabe von kohlensaurem Baryt zum Kochen erhitzt und rasch filtrirt. Die freie Säure bildet farblose oder schwach gelbe Nadeln, deren wässrige Lösung sich beim Eindunsten im Vacuum unter Abspaltung von Schwefelsäure theilweise zersetzt.

Kaliumsalz, $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)CO_2K + H_2O$. Kleine, vierseitige Prismen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Bariumsalz, $C_6H_2(OH)_2\genfrac{<}{>}{0pt}{}{SO_3}{CO_2}Ba + 2H_2O$. Mikroskopische, vierseitige Blättchen, in Wasser sehr schwer löslich. Geht mit verdünnter Salzsäure in das

Saure Bariumsalz, $(C_7H_5SO_7)_2Ba + 8\frac{1}{2}H_2O$, über. Feine, harte, häufig gekrümmte Nadeln. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt.

Bleisalz, $C_6H_2(OH)_2\genfrac{<}{>}{0pt}{}{SO_3}{CO_2}Pb + 2H_2O$. Mikroskopische, kurze Säulen.

Diazosalicylsäure (36), $CO_2H\cdot C_6H_3\genfrac{<}{>}{0pt}{}{O}{N}N$. In Bd. III, pag. 226, kurz erwähnt. Entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Amidosalicylsäurechlorhydrat. Feine Nadeln. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure bildet sie p-Jodsalicylsäure, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure p-Oxysalicylsäure. Längeres Kochen mit Alkohol ersetzt die Diazogruppe durch Wasserstoff unter Rückbildung von Salicylsäure. Wird sie mit einer Lösung von schwefligsaurem Kali gekocht, so entsteht diazosalicylsulfonsaures Kalium, $C_6H_3(OH)(CO_2H)N_2SO_3K$.

Chlorid, $C_6H_3(OH)(CO_2H)N:N\cdot Cl + 2H_2O$. Lange Prismen. Wird durch Wasser zersetzt. Das Platindoppelsalz, $C_6H_3(OH)(CO_2H)N:N\cdot Cl\cdot PtCl_4$, giebt beim Erhitzen auf 200° Monochlorsalicylsäure.

Azoverbindungen.

Azobenzolsalicylsäure, $C_6H_5N:N\cdot C_6H_3(OH)CO_2H$. Sie entsteht aus salpetersaurem Diazobenzol und Salicylsäure in alkalischer Lösung. Orangerothe Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind (118).

Salze und Ester (134).

Natriumsalz, $C_6H_5N_2C_6H_3(OH)CO_2Na$. Kleine, gelbe Krystallblättchen. Bariumsalz, $[C_6H_5N_2C_6H_3(OH)CO_2]Ba$. Goldgelbe Nadeln.

Methylester. Rothgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 108°. Kochende Sodalösung löst sie unter theilweiser Verseifung.

Aethylester. Gelbe Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 101°.

Phenylester. Gelbrothe Nadeln vom Schmp. 121°.

Azobenzol-Salicylamid (122), $C_6H_5N:NC_6H_3(OH)CONH_2$. Aus Diazobenzolchlorid und einer alkalischen Lösung von Salicylamid. Feine, leichte, dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 235°, nicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol und leicht in Aether löslich.

p-Azosulfoxylbenzol-Salicylsäure (117), $C_6H_4(SO_3H)N:N\cdot C_6H_3(OH)CO_2H$. Aus Diazosulfanilsäure und einer alkalischen Lösung von Salicylsäure. Goldgelbe Nadeln, die in Aether nicht, in Wasser schwer und in Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Ihr saures Bariumsalz bildet einen schleimigen Niederschlag, der beim Kochen sich in glänzende, sechsseitige Blättchen verwandelt.

p-Azobenzolsulfosäure-Salicylamid (122), $SO_3HC_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)CONH_2$. Aus Diazosulfanilsäure und Salicylamid. Hellgelbe Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in verdünnten Säuren. Das Natriumsalz krystallisirt in bronzefarbenen Blättchen mit 3 Mol. Krystallwasser.

m-Nitroazobenzolsalicylsäure (119, 120), $C_6H_4(NO_2)N:NC_6H_3(OH)CO_2H$.

Darstellung: In 2 Mol. Salzsäure gelöstes m-Nitranilin wird unter Eiskühlung mit 1 Mol. Kaliumnitrit in wässriger Lösung vermischt. Nach einer halben Stunde wird das Gemisch nach dem Filtriren in eine verdünnte Lösung von 1 Mol. Salicylsäure in überschüssiger Natronlauge gegossen, durch Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Sie bildet rothbraune, mikroskopische Nadeln, welche bei 237° unter Schwärzung schmelzen, beim Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen und in allen organischen Lösungsmitteln, sowie in Alkalien leicht löslich, in Wasser und verdünnten Säuren aber unlöslich sind. Aus der blutrothen Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird sie unverändert durch Wasser wieder abgeschieden. Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure spaltet unter gleichzeitiger Reduction der Nitrogruppe in Amidosalicylsäure und Phenylendiamin.

Bariumsalz (120), $[C_6H_4(NO_2)N_2C_6H_3(OH)CO_2]_2Ba$. Feine, gelbe Nadeln, die sich zu Warzen umsetzen.

Methylester, $C_6H_4(NO_2)N_2C_6H_3(OH)CO_2CH_3$. Durch Erhitzen der Säure mit Holzgeist, 1 Mol. Kalihydrat und 1 Mol. Jodmethyl auf 100°, oder besser durch mehrstündiges Erhitzen der Säure mit Methylalkohol und wenig concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler. Citronengelbe Nadeln vom Schmp. 167°, welche sich leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Aether lösen und in Alkalien fast unlöslich sind.

Acetylverbindung, $C_6H_4(NO_2)N_2C_6H_3(O\cdot C_2H_3O)CO_2H$. Durch mehrstündiges Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid auf 150°. Warzen von orangegelben Nadeln vom Schmp. 186°, die in Alkohol, Aether und verdünnten Alkalien löslich sind.

Benzoylverbindung, $C_6H_4(NO_2)N_2C_6H_3(O\cdot C_6H_5CO)CO_2H$. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Säure bei 100°. Kleine, gelbe Nadeln vom Schmp. 240°, schwer löslich in Alkohol, in Alkalien löslich unter Rückbildung der Säure.

p-Nitroazobenzolsalicylsäure (121), $(C_6H_4(NO_2)N:NC_6H_3(OH)CO_2H$. Entsteht wie die Metasäure und bildet aus Essigsäure glänzende, orangebraune Nadeln, die in Alkohol leicht löslich sind. Sie zersetzt sich bei 225°.

p-Amidoazobenzolsalicylsäure (121), $C_6H_5(NH_2)N:NC_6H_3(OH)CO_2H$. Sie wird gewonnen durch Reduction der Nitroazosäure beim Erhitzen mit Ammoniak und Schwefelammonium. Aus alkalischer Lösung wird sie durch Säure unverändert in kleinen, farblosen Nadeln abgeschieden, welche bei 219—220° unter Zersetzung schmelzen. Die Lösung in Alkohol ist orangeroth, diejenige in Essigsäure fuchsinroth. Durch Diazotirenmit β-Naphtol erhält man die

β-Naphtolazobenzolazosalicylsäure, $C_{10}H_6(OH)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)CO_2H$. Mikroskopische, braune Nadeln (aus Anilin).

α-Azonaphtalinsalicylsäure (123, 120), $C_{10}H_7N_2C_6H_3(OH)CO_2H$. Aus α-Diazonaphtalin und alkalischer Salicylsäurelösung bei gelinder Wärme. Gelbe, büschelförmig vereinigte Nadeln, welche bei 212° unter Schwärzung schmelzen. In Alkohol und Benzol sind sie mit rother, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich. Durch Erhitzen mit Anilin erhält man rostbraune, mikroskopische Krystalle vom Schmp. 197° und der Zusammensetzung $C_{10}H_7N_2C_6H_3{<}^{C_6H_5}_{NH\cdot C_6H_5}$.

β-Azonaphtalinsalicylsäure (120), $C_{10}H_7N_2C_6H_3(OH)CO_2H$. Kleine, gelbe Nadeln vom Schmp. 233°, welche mit kirschrother Farbe löslich sind. Mit Anilin erhitzt, liefert sie braune Blättchen vom Schmp. 236°.

Azobenzol-β-Resorcylsäure (134), $C_6H_5N_2C_6H_2(OH)_2CO_2H$. Dunkelrothe Nadeln vom Schmp. 189°.

Die Homologen der Salicylsäure sind im Art. Phenolsäuren Bd. 9, pag. 10 u. folgd. behandelt.

Alkoholsäuren.

o-Oxmethylsalicylsäure, Saligenin-o-carbonsäure, $C_6H_3(CH_2OH)(OH)CO_2H$; $(CO_2H:OH:CH_2(OH) = 1:2:3)$. Dieselbe wird dargestellt aus der ihr entsprechenden Aldehydsäure (10 Thle. in Wasser vertheilt) durch Reduction mit 3proc. Natriumamalgam (50 Thle.). Aus Aether krystallisirt sie in farblosen Prismen, welche bei 142° schmelzen und leicht löslich in heissem Wasser, wie in Alkohol und Aether sind. Beim Erhitzen mit Wasser verharzt sie. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat entsteht die Aldehydsäure. Mit Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung sich blauviolett, in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich rothviolett. Die Salze der Alkalien und der Erden sind leicht löslich, das Silbersalz fällt als ein in heissem Wasser leicht löslicher, krystallinischer Niederschlag.

p-Oxmethylsalicylsäure, $C_6H_3(CH_2 \cdot OH)(OH)CO_2H + H_2O$; $(CO_2H:OH:CH_2(OH) = 1:2:5)$. Sie wird ebenso wie die Orthosäure aus der p-Aldehydosalicylsäure gewonnen. Sie krystallisirt aus Aether in langen Prismen. Dieselben sind in heissem und kaltem Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol und Aether. Gelindes Erwärmen mit Mineralsäuren verwandelt sie in ein durchsichtiges, klebriges Harz. Beim Erhitzen auf 160° erfolgt Zersetzung. Eine neutrale Lösung der Säure wird von Eisenchlorid violettroth gefärbt. Kalte wässrige Permanganatlösung oxydirt zu α-Oxyisophtalsäure, kochende Kaliumbichromatlösung dagegen quantitativ zur Paraldehydosalicylsäure. Fast unlöslich in Wasser ist das Silber, Blei- und Kupfersalz.

Aldehydosalicylsäuren.

o-Aldehydosalicylsäure, $C_6H_3(CHO)(OH)CO_2H+H_2O$; $(CO_2H:OH:CHO = 1:2:3)$. Bei der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Lösung von Salicylsäure entstehen die Ortho- und die Parasäure gleichzeitig neben 1—2% Salicylaldehyd.

Darstellung. 30 Grm. Salicylsäure werden in 100 Grm. Natronlauge vom spec. Gew. 1·35 gelöst und mit 5—10 Grm. Chloroform am Rückflusskühler gekocht. Innerhalb einer halben Stunde giebt man nach und nach weitere 20—25 Grm. Chloroform zu und fährt mit dem Zusatz von Chloroform unter allmählicher Ergänzung der Natronlauge fort, sodass nach 4—5 stündigem Erhitzen im Ganzen 150 Cbcm. Natronlauge und 46 Grm. Chloroform zur Verwendung gelangt sind. Nach dem Erkalten wird vorsichtig mit Salzsäure neutralisirt, vom ausgeschiedenen Harz abfiltrirt und das Filtrat stark mit Salzsäure übersättigt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird unverzüglich in Aether gelöst und die Flüssigkeit noch mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt. Zur Trennung von unveränderter Salicylsäure werden die vereinigten eingeengten ätherischen Auszüge mit einer Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt und die hierdurch erhaltenen Bisulfitverbindungen durch Schwefelsäure und Einleiten von Wasserdampf wieder zerlegt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird abfiltrirt, sobald die Flüssigkeit eine Temperatur von 60° erreicht hat. Er besteht aus p-Aldehydosalicylsäure, während im Filtrat die o-Aldehydosäure, verunreinigt durch wenig Parasäure, sich befindet. Zur vollkommenen Reinigung der Orthosäure nimmt man beide Säuren abermals mit Aether auf, verdunstet denselben und löst den Rückstand in mässig verdünntem Ammoniak. Die schwach ammoniakalische Lösung wird mit Kupfersulfat ausgefällt und danach mit so vielem Ammoniak versetzt, dass ein Theil des gebildeten Niederschlages sich mit blauer Farbe auflöst. Erhitzt man nun zum Kochen, so scheidet sich das Kupfersalz der o-Aldehydosäure ab, während das der Parasäure in Lösung bleibt. Die durch Filtriren getrennten Salze werden durch Salzsäure zersetzt.

Die o-Aldehydosalicylsäure krystallisirt aus Wasser in feinen, verfilzten Nadeln, welche bei 179° schmelzen. Vorsichtig erhitzt, sublimirt sie; rasch auf 220° erhitzt, zersetzt sie sich unter Bildung von CO_2 und Salicylaldehyd. Sie ist in Wasser viel leichter löslich als die Parasäure. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid roth, durch Natronlauge intensiv gelb gefärbt.

Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich.

Basisches Bariumsalz, $C_6H_3(CHO)\langle{}^{CO_2}_{O}\rangle Ba$. Körnig krystallinisch.

Basisches Kupfersalz, $C_6H_3(CHO)\langle{}^{CO_2}_{O}\rangle Cu$. Ist, frisch gefällt, gelatinös, und dann in Ammoniak löslich. Aus dieser Lösung scheidet es sich beim Erhitzen körnig krystallinisch, und nunmehr in überschüssigem Ammoniak nicht mehr löslich, aus.

Neutrales Silbersalz, $C_6H_3(CHO)(OH)CO_2Ag$. In heissem Wasser löslich. Sternförmig gruppirte Schuppen.

o-Aldoximsalicylsäure, s. Bd. VIII, pag. 221.

p-Aldehydosalicylsäure, $C_6H_3(CHO)(OH)CO_2H$; ($CO_2H:OH:CHO = 1:2:5$). Darstellung, vergl. die o-Aldehydosalicylsäure. Die Parasäure krystallisirt aus Wasser in langen, feinen Nadeln, welche bei 248—249° schmelzen, in kaltem Alkohol wenig löslich sind, leicht dagegen in heissem Alkohol und Aether. Die Löslichkeitsverhältnisse beider isomeren Säuren in Wasser sind folgende:

1 Thl. Orthosäure löst sich in 15—16 Thln. Wasser von 100°
und in 1500—1600 Thln. Wasser von 23—25°.
1 Thl. Parasäure löst sich in 145—150 Thln. Wasser von 100°
und in 2600—2700 Thln. Wasser von 25°.

Durch Eisenchlorid wird die Lösung kirschroth, durch Natronlauge nicht gefärbt.

Das basische Barium- und Calciumsalz ist weiss und krystallinisch.

Das neutrale Silbersalz bildet, aus Wasser umkrystallisirt, mikroskopische Nadelbüschel.

Das basische Kupfersalz ist in überschüssigem Ammoniak leicht löslich und fällt beim Erhitzen nicht aus.

p-Aldoximsalicylsäure, s. Bd. VIII, pag. 221.

Benzylmethylsalicylsäure, Benzolkresotinsäure (126), $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_2(CH_3)(CH_2C_6H_5)(OH)CO_2H$. Aus Benzylkresolnatrium und Kohlensäure bei 135—140°. Bildet kleine Nadeln vom Schmp. 164—166°.

Disalicylsäure, p-Diphenoldicarbonsäure (127)

$$C_{14}H_{10}O_6 = \begin{matrix} C_6H_3(OH)CO_2H \\ | \\ C_6H_3(OH)CO_2H \end{matrix}.$$

Durch Erhitzen von Diphenolnatrium mit Kohlensäure im Autoclaven auf 200° erhalten. Bildet aus verdünntem Alkohol mikroskopische Nadeln, welche bei 131° unter Zersetzung schmelzen, in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Säure ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Mit Eisenchlorid wird die freie Säure blauviolett, ihr Natriumsalz tiefblau gefärbt.

Dipyrogallocarbonsäure (113), $C_{14}H_{10}O_9$.

Darstellung: Man erwärmt 8—10 Grm. Pyrogallocarbonsäure, welche mit Phosphoroxychlorid zu einem dünnen Brei angerührt sind, 6—7 Stunden auf 80—90°. Die erstarrte, pulverisirte Masse wird mit trocknem Aether ausgezogen und dann in die 10fache Menge kalt gehaltenen Wassers eingetragen, $\frac{1}{3}$ Vol. concentrirter Salzsäure hinzugefügt, filtrirt, mit Salzsäure

gewaschen und getrocknet. Dieses Rohrprodukt wird dann noch mehrere Male in Alkohol gelöst, mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure wieder gefällt.

Gelbliches Pulver von zusammenziehendem Geschmack. Trocken in Wasser schwer löslich, wird es reichlich von diesem aufgenommen, sobald man es zuerst mit Alkohol aufquellen lässt. Seine wässrige Lösung zeigt fast alle Eigenschaften der Gerbsäure. Mit Essigsäureanhydrid entsteht jedoch eine Pentacetylverbindung, welche sich äusserlich wesentlich von der Pentacetylgerbsäure unterscheidet.

Diresorcindicarbonsäure (114), $\begin{matrix} C_6H_2(OH)_2CO_2H \\ | \\ C_6H_2(OH)_2CO_2H \end{matrix}$. Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung der Phloroglucincarbonsäure aus Phloroglucin, welches aus Resorcin durch Natronschmelze dargestellt ist, indem man das Reactionsprodukt mit vielem Wasser versetzt und dann ansäuert. Es fällt dann nur die Diresorcindicarbonsäure als gelblicher, pulveriger Niederschlag aus, der in Wasser gar nicht, schwer in Alkohol, leichter löslich in Aether ist. Er zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen.

o-Dikresoldicarbonsäure (128), $C_{16}H_{14}O_6 = \begin{matrix} C_6H_2(CH_3)(OH)CO_2H \\ | \\ C_6H_2(CH_3)(OH)CO_2H \end{matrix}$. Sie wird erhalten beim Erhitzen von o-Dikresolnatrium mit Kohlensäure im Druckgefäss auf 160°, und bildet weisse, kleine Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform schwer löslich sind. Nur das Pyridinsalz krystallisirt gut. Mit Essigsäureanhydrid entsteht die Diacetylverbindung. Weisse Nadeln vom Schmp. 163°.

Kaliumsalz, $C_{14}H_8O_8K_2$. Feine, weisse Nadeln.

Bariumsalz, $C_{14}H_8O_8Ba + 6H_2O$. Glänzende Nadeln, welche bei 100° 5 Mol. H_2O verlieren. Das letzte Molekül H_2O entweicht erst bei 150°.

Silbersalz, $C_{14}H_6O_8Ag_2$. Weisse, lichtbeständige Flocken.

Zwei Dithiosalicylsäuren (87, 131), $\begin{matrix} S - C_6H_3 \begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix} \\ | \\ S - C_6H_3 \begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix} \end{matrix}$, entstehen beim Erhitzen molekularer Mengen Salicylsäure mit Halogenschwefel auf 120—150°. Dieselben lassen sich mittelst ihrer Natriumsalze von einander trennen. Die eine Säure mit schwer löslichem Natriumsalz stellt ein schwefelgelbes, leicht flüssiges Harz dar, welches bei 150° zu einem leicht zerreiblichen Pulver eintrocknet. Die andere Säure, mit einem leicht löslichen, hygroskopischen Natriumsalz, fällt aus diesem durch Säure als eine weisse, flockige Masse aus.

Anhang.

Der der Salicylsäure entsprechende Alkohol, das Saligenin, ist im Art. Benzylverbindungen Bd. II, pag. 238, beschrieben worden. Ihr Aldehyd ist erwähnt im Art. Aldehyde. Folgendes ist nachzutragen.

Salicylaldehyd,*) o-Oxybenzaldehyd, $C_7H_6O_2 = C_6H_4(OH)CHO$ (1:2). Der Salicylaldehyd wurde im Jahre 1832 von PAGENSTECHER (1) in dem flüchtigen Oele der Blüthen von *Spiraea Ulmaria* entdeckt und von LÖWIG (2)

*) 1) PAGENSTECHER, BUCHNER's Repert. 51, pag. 337; 61, pag. 364. 2) C. LÖWIG, POGG. Ann. 36, pag. 383; LÖWIG u. WEIDMANN, POGG. Ann. 46, pag. 57. 3) R. PIRIA, Ann. 30, pag. 151; 48, pag. 75; 56, pag. 40; 81, pag. 245; 96, pag. 375. 4) C. ETTLING, Ann. 35, pag. 241; 53, pag. 77. 5) W. H. PERKIN, Chem. Soc. J. (2) 5, pag. 418, 586; 6, pag. 53, 181, 472; Ann. 145, pag. 295, 301; 146, pag. 370; 147, pag. 229; 148, pag. 203; 150, pag. 81. 6) K. REIMER, Ber. 9, pag. 423; REIMER u. TIEMANN, Ber. 9, pag. 824. 7) L. A. BUCHNER,

unter dem Namen Spiroylwasserstoff genauer beschrieben. PIRIA (3) erhielt ihn, als er Salicin mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure oxydirte. Er charakterisirt ihn als eine mit der Benzoësäure isomere Verbindung, welche aus Wasserstoff und dem Radikal Salicyl analog dem Benzoylwasserstoff zusammengesetzt ist, und wie dieser durch Erhitzen mit Kali in Benzoësäure, ebenso in Salicylsäure übergeführt werden kann. ETTLING (4) wies nach, dass Spiroyl- und Salicylwasserstoff mit einander identisch sind, glaubte aber, indem er ihm den Namen spiroylige oder salicylige Säure beilegte, noch an seinen Säurecharakter. Den eines Aldehyds, wie gleichzeitig eines Phenols erkannte zuerst PERKIN (5). Seine Synthese wurde von REIMER (6) ausgeführt.

Der Salicylaldehyd findet sich fertig gebildet in den Blüthen von *Spiraea Ulmaria* vor (7), in vielen krautartigen Spiraeaceen, auch in den Stengeln und Blättern (8), ferner in den Wurzeln und Stengeln von *Crepis foetida* (8), in dem Kraut von *Monotropa hypopitis* (9), in den Stengeln von *Paeonia officinalis* (10), in Pappelzweigen, die, abgeschnitten, an der Luft trocknen (11), und in den Larven (12) und Blattkäfern (13), welche auf Weiden und Pappeln leben.

Bildungsweisen: Der Salicylaldehyd bildet sich aus seinem Glycosid, dem Helicin, durch Einwirkung von Fermenten, Säuren oder Alkalien (3), aus seinem Alkohol, dem Saligenin, und dessen Glycosid, dem Salicin und Populin (Benzoylsalicin), durch Oxydation (3). Er entsteht ferner aus Chinasäure bei der trockenen Destillation (14), aus Dichlorkresol (15) durch Ersatz des Chlors durch Sauerstoff, aus o-Amidobenzaldehyd durch Einwirkung von salpetriger Säure (16), und aus Phenol vermittelst Chloroform und Natronlauge, neben p-Oxybenzaldehyd (6).

Darstellung. Ein Gemisch von 3 Thln. Salicin und 3 Thln. Kaliumdichromat wird mit 24 Thln. Wasser angerührt und darauf eine Lösung von 4·5 Thln. Schwefelsäure und 12 Thln. Wasser hinzugesetzt. Nach beendigter Reaction destillirt man so lange, als das Destillat milchig übergeht. (Bei zu lange fortgesetzter Destillation geht Furfurol über, welches bewirkt, dass die aus dem Aldehyd dargestellten Präparate eine rothe Farbe annehmen (17)]. Das am Boden abgeschiedene Oel wird vom Wasser getrennt und das noch in diesem aufgelöste mit Aether aufgenommen. Die Ausbeute beträgt etwa 33 % des angewandten Salicins (3, 4, 18).

Synthetisch wird der Salicylaldehyd aus Phenol dargestellt, indem man einer Lösung von 10 Thln. Phenol, 20 Thln. Natriumhydrat in 35 Thln. Wasser unter Erwärmen auf 50—60° allmählich 15 Thle. Chloroform zugiebt. Hierauf wird eine halbe Stunde gekocht, überschüssiges Chloroform abdestillirt, angesäuert, und der Salicylaldehyd sammt unverändertem Phenol mit

Journ. f. pr. Chem. 59, pag. 51. 8) W. WICKE, Ann. 83, pag. 175; 91, pag. 374. 9) F. L. WINKLER, Jahresb. 1857, pag. 520. 10) A. JORISSEN, Jahresb. 1882, pag. 1175. 11) E. W. DAVY, Zeitschr. f. Chem. 1867, pag. 734. 12) LIEBIG, Jahresb. 1850, pag. 583. 13) J. B. ENZ, Jahresb. 1859, pag. 312. 14) WÖHLER, Ann. 51, pag. 146. 15) G. WAZZARA, Gazz. chim. ital. 1876, pag. 460; Ber. 10, pag. 12. 16) P. FRIEDLÄNDER, Ber. 15, pag. 2574. 17) H. SCHIFF, Ann. 210, pag. 114. 18) H. SCHIFF, Ann. 150, pag. 193. 19) MENDELEJEFF, Ann. 114, pag. 168. 20) BERTHELOT, Compt. rend. 101, pag. 541; Jahresb. 1885, pag. 167. 21) B. TOLLENS, Ber. 14, pag. 1950. 22) A. W. HOFMANN, Ann. 52, pag. 63. 23) C. M. STUART, Chem. News 57, pag 402; Chem. Centr. 1888, pag. 466. 24) L. HENRY, Ber. 2, pag. 135. 25) H. VOSWINKEL, Ber. 15, pag. 2021. 26) O. SCHMIEDEBERG, Jahresb. 1881, pag. 1034. 27) W. H. PERKIN, Chem. News 18, pag. 110; Zeitschr. f. Chem. 1869, pag. 126. 28) G. GÖTTIG, Ber. 10, pag. 9. 29) G. EBERT, Ann. 216, pag. 150. 30) W. H. PERKIN, Chem. Soc. J. 55, pag. 549; Chem. Centr. 1889, 2, pag. 407. 31) BERTAGNINI, Ann. 85, pag. 196. 32) L. BARBIER, Compt. rend. 90, pag. 37; Jahresb. 1880, pag. 711. 33) J. PLÖCHL u. L. WOLFRUM, Ber. 18, pag. 1183. 34) HEERLEIN, Journ. f. pr. Chem. 32, pag. 65. 35) W. P. BRADLEY, Ber. 22, pag. 1135. 36) W. HAARMANN, Ber. 6, pag. 338. 37) E. TUMMELEY, Ann. 251, pag. 174. 38) E. WERNER,

Wasserdampf übergetrieben; zurück bleibt nebenbei entstandener p-Oxybenzaldehyd. Das Destillat zieht man mit Aether aus und trennt in der ätherischen Lösung den Salicylaldehyd durch Ueberführung in die Natriumbisulfitverbindung von dem Phenol.

Der Salicylaldehyd ist eine angenehm aromatisch riechende, gewürzig brennend schmeckende Flüssigkeit, welche bei 196·5° siedet, bei — 20° zu grossen Krystallen erstarrt und ein spec. Gew. von 1·1731 bei 13° besitzt (3). MENDELEJEFF (19) giebt den Siedep. zu 178·2° unter 760 Millim. Druck und das spec. Gew. auf 1·1725 bei 15° (auf Wasser von 4° bezogen) an. Seine Neutralisationswärme durch $\frac{1}{2}$ Na_2O beträgt 8010 Cal. (20). An der Luft bräunt sich der Aldehyd allmählich. Mit Alkohol und Aether ist er in jedem Verhältniss mischbar, in Wasser ziemlich leicht löslich. Seine wässrige Lösung wird von Eisenchlorid intensiv violett, von Alkalien gelb gefärbt. Die Verbindungen mit Alkalibisulfiten sind schwer löslich und können daher zur Reindarstellung des Aldehyds angewandt werden. Alkalische Silber- und Kupferlösungen werden durch ihn reducirt. (Nach TOLLENS (21) wird FEHLINGH'sche Lösung nicht reducirt). Durch Reduction entsteht Saligenin und zwei isomere Di-o-oxyhydrobenzoïndiesoanhydride (81), $C_{14}H_{10}O_2$, von den Schmp. 116—117° und 67—68°; durch Oxydation Salicylsäure; geschieht sie durch Kaliumchlorat, so entsteht Chloranil (22). Chlor, Brom und Salpetersäure wirken substituirend, Schwefelsäure, concentrirt oder mässig verdünnt, wirkt condensirend, ebenso Phosphortrichlorid und Säurechloride. Mit Phosphorpentachlorid entsteht in der Kälte eine phosphorhaltige Verbindung (23), in der Wärme findet Ersatz von Sauerstoff durch Chlor statt (24). Infolge seines Doppelcharakters als Phenol und Aldehyd ist der Salicylaldehyd zu zahlreichen, auf Condensation beruhenden Synthesen verwendbar, z. B. zur Ueberführung in Cumarin und dessen Derivate. Mit Chloroform und verdünnter Natronlauge entsteht α- und β-Oxyisophtalaldehyd (25). Mit Diazokörpern liefert er Azoverbindungen. Im Organismus wird er in der Lunge und Leber in Salicylsäure übergeführt (26).

Salze. Infolge seines Phenolcharakters liefert der Salicylaldehyd Metallverbindungen, von denen fast nur die der Alkalien leicht löslich sind. In feuchter Luft aufbewahrt, zersetzen sie sich.

Kaliumsalz (3, 4), $C_6H_4(OK)CHO + H_2O$. Entsteht beim Versetzen einer Lösung des Aldehyds in 50 $\frac{0}{0}$ Alkohol mit Kalilauge. Hellgelbe, perlmutterglänzende, quadratische Tafeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, an feuchter Luft sich unter Bildung von essig-

---

Bull. soc. chim. 46, pag. 277; Ber. 19 Ref., pag. 867. 39) C. LÖWIG, Berz. Jahresb. 20, pag. 314. 40) G. BRIGEL, Ann. 135, pag. 168. 41) G. MAZZARA, Gazz. chim. ital. 1876. pag. 460; Ber. 10, pag. 82. 42) W. v. MILLER, Ber. 20, pag. 1927. 43) C. TAEGE, Ber. 20, pag. 2109. 44) A. SCHNELL, Ber. 17, pag. 1382. 45) F. TIEMANN u. A. KOPPE, Ber. 14, pag. 2021. 46) F. TIEMANN u. W. H. M. MÜLLER, Ber. 14, pag. 1985. 47) A. HANTZSCH, Journ. f. pr. Chem. (2) 22, pag. 463. 48) W. WILL, Ber. 16, pag. 2112. 49) A. CAHOURS, Ann. chim. phys. (3) 52, pag. 201; Ann. 108, pag. 312. 50) E. SCHÜLER, Journ. f. pr. Chem. 72, pag. 258. 51) C. ZWENGER, Ann. Suppl. 8, pag. 42. 52) L. GATTERMANN u. BREITHAUPT, Ann. 244, pag. 46. 53) W. P. BRADLEY, Ber. 22, pag. 1134. 54) A. BOURQUIN, Ber. 17, pag. 502. 55) H. SCHIFF, Ann. 163, pag. 225; Ber. 17, pag. 770. 56) LIEBERMANN u. SCHWARZER, Ber. 9, pag. 800. 57) G. STÄDELER, Ann. Suppl. 7, pag. 159. 58) A. BAYER u. P. FRITSCH, Ber. 17, pag. 1183. 59) L. PLÖSCHL, Ber. 14, pag. 1316. 60) J. BONGARTZ, Ber. 19, pag. 1932; 21, pag. 481. 61) A. RÖSSING, Ber. 17, pag. 2990. 62) TH. ELKAN, Ber. 19, pag. 3048, 3051. 63) A. REINECKE u. F. BEILSTEIN, Ann. 136, pag. 170. 64) H. HERZFELD, Ber. 10, pag. 1270. 65) G. BODE, Jahresb. 1857, pag. 317. 66) O. EMMERICH, Ann. 241, pag. 343. 67) M. DENNSTEDT u. J. ZIMMERMANN, Ber. 21, pag. 1553. 68) A. P. MASON, Ber. 20, pag. 267. 69) L. SCHISCHKOFF,

saurem Kali und Melansäure zersetzen. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung mit weiterem Salicylaldehyd krystallisirt ein

saures Kaliumsalz, $C_6H_4(OK)CHO + C_6H_4(OH)CHO$, in feinen, büschelförmigen Nadeln aus.

Natriumsalz (4, 27), $C_6H_4(ONa)CHO$. Goldgelbe Blättchen.

Saures Natriumsalz, $C_6H_4(ONa)CHO + C_6H_4(OH)CHO + \frac{1}{2}H_2O$. Feine, luftbeständige Nadeln.

Bariumsalz (3), $[C_6H_4(CHO)O]_2Ba + 2H_2O$. Gelbe Nadeln.

Basisches Bleisalz (4), $[C_6H_4(CHO)O]_2Pb + PbO$. Aus dem Aldehyd vermittelst ammoniakalischer Bleiacetatlösung. Gelbe, krystallinisch werdende Flocken.

Kupfersalz (3, 4), $[C_6H_4(CHO)O]_2Cu$. Grosse, grüne in Wasser unlösliche Krystalle. Beim Erhitzen über 130° destillirt Disalicylaldehyd ab, während salicylsaures Kupfer zurückbleibt.

Silbersalz. Hellgelber Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Bildung eines Silberspiegels zersetzt.

Salicylaldehydkaliumbisulfit (31), $C_6H_4(OH)CH\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown SO_3K\end{smallmatrix}$. Wird erhalten beim Schütteln von Salicylaldehyd mit Kaliumbisulfitlösung oder beim Einleiten von schwefliger Säure in eine auf 40—50° erwärmte Lösung von Salicylaldehydkalium. Es bildet aus heissem Alkohol weisse glänzende Nadeln, die in saurer oder wässriger Lösung beim Erhitzen, in alkalischer Lösung schon in der Kälte zersetzt werden. Die Natriumbisulfitverbindung bildet glänzende Krystalle.

Acetylverbindung des Salicylaldehyds (Diacetylsalicylaldehyd) (5, 32, 33), $C_6H_4(OH)CH(CO_2CH_3)_2$. Diese Verbindung entsteht beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 150° und bildet dicke, bei 103—104° schmelzende Tafeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und ziemlich leicht in heissem Alkohol sind. Sie wird von kalter Kalilauge nicht angegriffen.

Methyläther (5, 25), $C_6H_4(OCH_3)CHO$. Durch Erhitzen von Salicylaldehydnatrium mit Methyljodid und Methylalkohol auf dem Wasserbade erhalten. Derbe Prismen vom Schmp. 35° und Siedep. 238°. Sehr leicht löslich in Aether und Chloroform, leicht in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Die Bisulfitverbindungen sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Ammoniumbisulfitverbindung krystallisirt in grossen, glänzenden Prismen. Bei mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° bildet sich die Acetylverbindung, $C_6H_4(OCH_3)CH(CO_2CH_3)_2$, die in kleinen Prismen vom Schmp. 75° krystallisirt (5).

Aethyläther (5, 80), $C_6H_4(OC_2H_5)CHO$. Wird dem Methyläther ähnlich dargestellt (5). Er entsteht auch bei der trocknen Destillation eines Gemenges von salicyläthyläthersaurem Calcium und ameisensaurem Calcium (28) und bei

Compt. rend. 45, pag. 272; Ann. 104, pag. 373. 70) E. Renouf, Ber. 16, pag. 1307. 71) F. Moos, Ber. 20, pag. 732. 72) O. Fischer, Ber. 14, pag. 2522. 73) G. Nuth, Ber. 18, pag. 573. 74) P. Jaillard, Compt. rend. 60, pag. 1096; Zeitschr. f. Chem. 1865, pag. 440. 75) Th. Curtius u. Jay, Journ. f. pr. Chem. (2) 39, pag. 48. 76) E. Fischer, Ber. 17, pag. 575. 77) H. Cornelius u. B. Homolka, Ber. 19, pag. 2239. 78) H. Schiff, Ann. 210, pag. 114; 218, pag. 188. 79) H. Schiff, Ann. 151, pag. 199. 80) M. Löw, Monatsh. f. Chem. 1891, pag. 393. 81) F. Tiemann u. C. D. Harries, Ber. 24, pag. 3175. 82) E. Baumann u. E. Fromm, Ber. 24, pag. 1441. 83) C. Heucke, Ann. 255, pag. 190. 84) A. Reichold, Ann. 255, pag. 167. 85) O. Fischer u. L. Sieder, Ber. 23, pag. 3801. 86) H. Schiff n. A. Vanni, Ann. 258, pag. 373. 87) C. D. Harries, Ber. 24, pag. 3180. 88) F. Tiemann u. Schotten, Ber. 11, pag. 772, 785. 89) J. Barbier, Bull. soc. chim. 33, pag. 54. 90) Auwers, Ber. 17, pag. 2976; 18, pag. 2656. 91) R. Fittig u. G. Dyson, Ann. 255, pag. 275. 92) R. Fittig u. H. C. Brown, Ann. 255, pag. 285. 93) Perkin, Journ. chem. soc. 1881, pag. 439. 94) H. Schiff u. A. Vanni, Ann. 253, pag. 329. 95) H. Zimmer, Ber. 22, pag. 3146. 96) E. Beckmann, Ber. 23, pag. 3320. 97) G. Grossmann, Ber. 22, pag. 2303.

der Oxydation von Aethylcumarsäure und Aethylcumarinsäure mit Permanganat (29). Bei 6—7° schmelzende Krystalle, welche bei 247—249° sieden, in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser kaum löslich sind (30).

Die Natriumbisulfitverbindung, $C_9H_{10}O_2HNaSO_3$, bildet seideglänzende Nadeln (aus Alkohol) oder lange verwitternde Prismen (aus Wasser), sein Aldoxim (80) farblose Prismen vom Schmp. 57—59°. Letzteres liefert ein durch Wasser leicht zersetzbares Chlorhydrat vom Schmp. 123—125°.

Die Acetylverbindung, $C_6H_4(OC_2H_5)CH(CO_2CH_3)_2$, besteht aus kleinen, durchsichtigen, bei 88—89° schmelzenden Prismen, die von Kalilauge in der Kälte nicht zersetzt werden (5).

Der Amyl- und der Allyläther sind ölig (5).

Benzyläther (5), $C_6H_4(OCH_2C_6H_5)CHO$. Entsteht beim Erhitzen von Natriumsalicylaldehyd, Benzylchlorid und Alkohol auf 120—140°. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen, flachen, schiefrhombischen Prismen, welche bei 46° schmelzen, oberhalb 360° sieden und einen schwach an Gewürznelken erinnernden Geruch besitzen. Ihm entsprechen zwei Aldoxime (96), das eine schmilzt bei 62—63°, das andere bei 99—100°.

Acetylsalicylaldehyd (5, 32), $C_6H_4(OC_2H_3O)CHO$. In Aether suspendirter Natriumsalicylaldehyd wird mit Essigsäureanhydrid vermischt und das Gemenge 24 Stunden sich selbst überlassen. Er krystallisirt in feinen, seidenartigen Nadeln, die bei 37° schmelzen und bei 253° fast unzersetzt destilliren. Aeusserst leicht in Alkohol und Aether löslich. Bildet Alkalibisulfite. Mit Essigsäureanhydrid auf 150° erhitzt, liefert er die

Acetylverbindung, $C_6H_4(OC_2H_3O)CH(CO_2CH_3)_2$, (Triacetylsalicylaldehyd), welche aus Alkohol in feinen Nadeln, aus Essigsäureanhydrid in vierseitigen, schiefen Tafeln vom Schmp. 100—101° krystallisirt. Bei der Destillation zerfällt sie in Acetylsalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid, beim Behandeln mit Kalilauge in Essigsäure und die Acetylverbindung des Salicylaldehyds, $C_{11}H_{12}O_5$. Sie entsteht auch durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid auf 180° (32).

Butyrylsalicylaldehyd (5), $C_6H_4(OC_4H_7O)CHO$. Eine bei 260—270° siedende Flüssigkeit.

Benzoylsalicylaldehyd (5), $C_6H_4(OCOC_6H_5)CHO$. Entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumsalicylaldehyd. Dicke, ölige Flüssigkeit, welche oberhalb 360° siedet.

Substitutionsprodukte des Salicylaldehyds.

Monochlorsalicylaldehyd (2, 3), $C_6H_3Cl(OH)CHO$. Entsteht neben dem Dichloraldehyd beim Behandeln des Aldehyds mit freiem Chlor, oder beim Leiten von Chlorcyan über Salicylaldehydkupfer, welches auf 100—120° erhitzt ist (18). Er krystallisirt aus Alkohol in weissen, rechtwinkligen Tafeln und sublimirt in langen, durchsichtigen Nadeln. Er löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Giebt mit Bisulfiten krystallisirte Verbindungen (31).

Bariumsalz, $(C_7H_4ClO_2)_2Ba + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver.

Durch Ammoniak entsteht das Trichlorsalhydramid, $[C_6H_3Cl(OH)CH]_3N_2$, welches aus Alkohol und trocknem Aether in irisirenden, wasserunlöslichen Schuppen krystallisirt, und durch Säuren und Alkalien zersetzt wird (3).

Dichlorsalicylaldehyd (2), $C_6H_2Cl_2(OH)CHO$. Bildet ein dickes, rothes Oel von stechendem Geruch, welches in Wasser kaum löslich ist.

Monobromsalicylaldehyd (2, 3, 24, 34, 35), $C_6H_3Br(OH)CHO$. Wird aus dem Salicylaldehyd durch Einwirkung von Brom (2, 3) oder Phosphorpentabromid (24), sowie aus Disalicylaldehyd (35) vermittelst Brom erhalten. Farblose Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 104—105°, welche in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Mit Alkalibisulfiten werden Doppel-

verbindungen gebildet (31). Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett.

Bromsalicylaldehydmethyläther (5), $C_6H_3Br(OCH_3)CHO$. Wird aus dem Methyläther des Salicylaldehyds durch Behandlung mit Brom erhalten. Prismen vom Schmp. 113—114·5°.

Bromsalicylaldehydäthyläther (5), $C_6H_3Br(OC_2H_5)CHO$. Flache, schiefe Prismen vom Schmp. 67—68°.

Tribromhydrosalicylamid (3), $[C_6H_3Br(OH)CH]_3N_2$. Entsteht durch Ueberleiten von Ammoniak über Bromsalicylaldehyd.

Bromsalicylaldehydanilid (36). Aus Bromsalicylaldehyd und Anilin. Rothe Nadeln.

Dibromsalicylaldehyd (34, 35, 37, 38), $C_6H_2Br_2(OH)CHO$. Wird erhalten, wenn man 1 Mol. Salicylaldehyd in wässriger Lösung mit 2 Mol. Brom behandelt. Nimmt man mehr Bromwasser, so entsteht Tribromphenol (38). Er entsteht ferner durch Einwirkung von Brom auf Disalicylaldehyd in Eisessiglösung (35), und aus dem Natriumsalz der p-Azobenzolsulfosäure-Salicylaldehyd durch Bromwasser (37). Lange, gelbliche, quadratische Prismen, welche bei 85° schmelzen (37), in schillernden Blättchen oder Nadeln sublimiren (37), leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, und unlöslich in Wasser sind.

Mononitrosalicylaldehyde. Löwig (2, 39) wie Brigel (40) haben kein einheitliches Nitroprodukt des Salicylaldehyds in den Händen gehabt. Erst 1876 unterscheidet Mazzara (41) zwei isomere Nitroaldehyde, welche er beim Kochen von Salicylaldehyd mit verdünnter Salpetersäure erhalten hat. Besser erhält man die beiden Isomeren nach von Miller's Vorschrift (42), nach der man rauchende Salpetersäure auf eine Eisessiglösung von Salicylaldehyd einwirken lässt.

Darstellung (42). In eine eiskalt gehaltene Lösung von 1 Thl. Salicylaldehyd in 5 Thln. Eisessig werden allmählich 1·5 Thle. rauchende Salpetersäure eingetragen. Das erhaltene Gemisch wird dann langsam erwärmt, und sobald es eine Temperatur von 40—45° erreicht, schnell in Eiswasser gegossen, wobei die beiden isomeren Nitroaldehyde als Niederschlag sich ausscheiden. Zu ihrer Trennung werden 100 Thle. mit 25 Thln. Natronhydrat in 750 Thln. Wasser unter Erwärmen gelöst. Die aus dieser Lösung nach 12 Stunden auskrystallisirten rothgelben Nadeln des p-Nitrosalicylaldehyd-Natriums werden dann noch einmal aus sehr wenig Wasser umkrystallisirt, während sich aus der eingedampften Mutterlauge das Natriumsalz des o-Nitrosalicylaldehyds krystallinisch ausscheidet, das dann noch mehrmals umkrystallisirt werden muss.

(v-)m-Mononitrosalicylaldehyd, o-Nitrosalicylaldehyd (41, 42), $C_6H_3(NO_2)(OH)CHO$; ($CHO:OH:NO_2 = 1:2:3$). Er bildet kleine, weisse Nadeln vom Schmp. 109—110°, welche sich in Wasser schwer lösen. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure (v-)m-Nitrosalicylsäure und bei der Condensation mit Acetaldehyd Nitrocumaraldehyd vom Schmp. 133° (42).

Natriumsalz (42), $C_7H_4NO_4Na$. Feine, orangerothe Nadeln.

Bariumsalz (41), $(C_7H_4NO_4)Ba + 2H_2O$. Gelbrothe Prismen.

Acetyl-o-nitrosalicylaldehyd (43), $C_6H_3NO_2(OC_2H_3O)CHO$. Aus dem Aldehyd durch Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Schmp. 110°. Wird durch Kochen mit Wasser verseift, durch Erhitzen in ein Nitrocumarin übergeführt.

Die Natriumbisulfitverbindung krystallisirt im Gegensatz zu derjenigen des isomeren Nitrokörpers nicht, daher auch zur Trennung verwendbar (43).

Das Phenylhydrazon (43) schmilzt bei 165°.

(a-)m-Mono-Nitrosalicylaldehyd, p-Nitrosalicylaldehyd (41, 42), $C_6H_3(NO_2)(OH)CHO$; ($CHO:OH:NO_2 = 1:2:5$), Nadeln vom Schmp. 126°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure (a-)m-Nitrosalicylsäure und bei der Condensation mit Acetaldehyd Nitrocumaraldehyd vom Schmp. 200°.

Natriumsalz (42), $C_7H_4NO_4Na + 2H_2O$. Feine, gelbe Nadeln

Bariumsalz (41), $(C_7H_4NO_4)_2Ba + 6H_2O$. Gelbe Prismen.

Methyläther (25, 44), $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)CHO$. Entsteht beim Auflösen von Salicylaldehydmethyläther in rauchender Salpetersäure (25), wobei man die Temperatur nicht über 15° steigen lässt. Glänzende Nadeln vom Schmp. 89—90°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Liefert beim Behandeln mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid m-Nitro-o-methoxyzimmtsäure (44).

Acetyl-p-nitrosalicylaldehyd (43). Schmilzt bei 112°, ist unzersetzt sublimirbar, wird beim Kochen mit Wasser verseift.

Das Phenylhydrazon schmilzt bei 186° (43).

Von den Oxysalicylaldehyden sind der Resorcylaldehyd und der Gentisinaldehyd im Artikel Aldehyde, Bd. I, pag. 209, mitgetheilt. Nachzutragen ist der

o-Oxysalicylaldehyd, $C_7H_6O_3$, dessen Methyläther (45), $C_6H_3(OH)(OCH_3)CHO$, ($CHO:OH:OCH_3 = 1:2:3$), neben Vanillin aus Guajacol durch Erhitzen mit Natriumhydrat und Chloroform erhalten wird. Dieser Aether bildet ein im Kohlensäurestrom bei 264—268° unzersetzt siedendes, in Wasser unlösliches gelbes Oel, dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid grünlich violett gefärbt wird.

p-Methoxysalicylaldehyd (46), $C_6H_3(OH)(OCH_3)CHO$; ($CHO:OH:OCH_3 = 1:2:5$). Aus Methylhydrochinon vermittelst der Chloroformreaction. Bildet ein aromatisches, im Kohlensäurestrom bei 247—248° unzersetzt siedendes, bei 4° erstarrendes Oel. Mit Anilin entsteht das Anilid, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH = NC_6H_5$, welches in rothen Nadeln vom Schmp. 59° krystallisirt. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird m-Methoxycumarin (Schmp, 103°) gebildet. Mit Jodmethyl und Natrium in methylalkoholischer Lösung entsteht der

Dimethyläther des Oxysalicylaldehyds. Feine, weisse Nadeln vom Schmp. 51°, welche im Kohlensäurestrom bei 270° sieden, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Eisenchlorid färbt nicht.

Acetmethoxysalicylaldehyd, $C_6H_3(OCOCH_3)(OCH_3)CHO$; ($CHO:OC_2H_3O:OCH_3 = 1:2:5$). Aus Methoxysalicylaldehydnatrium und Essigsäureanhydrid in absolut ätherischer Lösung. Feine, weisse Nadeln vom Schmp. 63°, welche in Wasser und Alkohol löslich sind. Seine Acetylverbindung, $C_6H_3(OCOCH_3)OCH_3CH(OCOCH_3)_2$, bildet Nadeln vom Schmp. 69—70°.

p-Aethoxysalicylaldehyd (47), $C_6H_3(OH)(OC_2H_5)CHO$; ($CHO:OH:OC_2H_5 = 1:2:5$). Kurze, dicke, gelbe Prismen, welche bei 51·5° schmelzen, bei 230° sieden, wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Eisenchlorid färbt intensiv violett.

Das Kaliumsalz bildet goldgelbe Blättchen, die

Acetylverbindung, $C_6H_3(OCOCH_3)(OC_2H_5)CHO$, lange Nadeln, welche bei 69° schmelzen, bei 285° sieden. Der Diäthyläther (47) des p-Oxysalicylaldehyds bildet strahlige, weisse Nadeln vom Schmp. 60° und Siedep. 280—285°.

Trioxybenzaldehyd (48), $C_7H_6O_4 = C_6H_2(OH)_3CHO$. Sein Triäthyläther bildet aus Alkohol spiessige, bei 95° schmelzende Krystalle. Derselbe entsteht bei der Oxydation von α- und β-Triäthyläsculetinsäure.

Condensationsprodukte des Salicylaldehyds.

Disalicylaldehyd, Parasalicyl, $C_{14}H_{10}O_3$. Er entsteht bei der trocknen Destillation von Salicylaldehydkupfer (4), ferner aus Salicylaldehyd bei der Behandlung mit Säurechloriden (5, 49, 50), Phosphortrichlorid (51) oder Chlorkohlensäureamid (52). Der Disalicylaldehyd bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, lange, weisse Nadeln vom Schmp. 128° (51, 52), 130° (5, 50), die unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether sind. Er sublimirt nicht unzersetzt, verbindet sich mit Alkalibisulfiten nicht und

giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Während er gegen Alkalien und Säuren im Allgemeinen sehr beständig ist, wird er durch concentrirte Schwefelsäure in Salicylaldehyd zurückverwandelt (53).

Dibromdisalicylaldehyd (53), $C_{14}H_8Br_2O_2$. Wird bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Monobromsalicylaldehyd oder von Brom auf in Eisessig gelösten Disalicylaldehyd erhalten. Er löst sich nicht in Natronlauge und bildet aus Aether-Alkohol kleine Nadeln vom Schmp. 165—166°.

Eine dem Disalicylaldehyd isomere Verbindung (54) entsteht [auch aus Helicin (55)] als ein rothes, amorphes Pulver, wenn man als wasserentziehendes Mittel auf 1 Thl. Aldehyd 2 Thle. Eisessig und 3 Thle. Chlorzink anwendet, und das Gemisch so lange auf 145° erwärmt, bis auf Zusatz von Wasser das Condensationsprodukt in rothen Flocken ausfällt. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Chloroform, Aether und verdünnten Säuren, in Alkohol, Alkalilaugen und kohlensauren Alkalien. Sie liefert eine gelbe, amorphe Acetylverbindung, $C_{14}H_9O_3(COCH_3)$.

α-Salylsäure (57), $C_{14}H_{14}O_5$. Dieselbe war neben geringen Mengen von β-Salylsäure bei 12 jährigem Aufbewahren von Salicylaldehyd unter Wasser entstanden, nach der Gleichung $2C_7H_6O_2 + H_2O = C_{14}H_{14}O_5$. Sie bildet kleine, vierseitige Prismen oder rhombische Tafeln vom Schmp. 100—101°, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das schwer lösliche Silbersalz krystallisirt in langen, feinen, farblosen Nadeln.

β-Salylsäure (57), $C_{21}H_{22}O_8$. Entstand, als der eben angeführte Salicylaldehyd mit Natriumamalgam behandelt wurde. Zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 94—95°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Eisenchlorid färbt stark verdünnte Lösungen violett. Die Säure ist dreibasisch. Ihr Silbersalz bildet kleine Krystallwarzen.

Methyl-o-oxycinnamylketon, Methyl-o-cumarketon (87), $C_6H_4(OH)CH = CH - CO - CH_3$. Erhalten bei 3 tägigem Stehenlassen einer alkalischen Lösung von Salicylaldehyd und Aceton. Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 139°, löslich in Aether, sowie in warmem Alkohol, Benzol und Wasser. Eisenchlorid färbt tief blauviolett.

Sein Natriumsalz ist intensiv gelbroth gefärbt. Die Benzoylverbindung bildet weisse Nadeln vom Schmp. 87—88°, das Phenylhydrazon gelbe Flocken vom Schmp. 159—160° und das Ketoxim weisse Krystalle vom Schmp. 84—85°.

o-Oxymandelsäure, o-Oxyphenylglycolsäure (58, 59), $C_8H_8O_4 = C_6H_4(OH) \cdot CH(OH)CO_2H$. Dieselbe entsteht aus Oxyphenylglyoxylsäure durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung (58); ferner aus ihrem durch Blausäure und Salicylaldehyd entstehendem Nitril, bei der Verseifung mit Wasser. Sie bildet einen nicht erstarrenden Syrup. Das Zink- und Calciumsalz sind krystallinisch und leicht löslich. Beim Eindampfen wässriger Lösungen der Säure entsteht das Anhydrid, $C_6H_4\begin{cases}C\text{———}\\CH(OH)CO\end{cases}$.

Salicylameisensäure, o-Oxyphenylglyoxylsäure (58), $C_8H_6O_4 = C_6H_4(OH)COCO_2H$. Sie wird gebildet, wenn man eine mit Natriumnitrit versetzte alkalische Isatinlösung in kalte, verdünnte Schwefelsäure giesst und dann auf 60° erwärmt. Nach dem Ausziehen mit Aether und Umkrystallisiren aus Benzin-Benzol erhält man sie in Nadeln vom Schmp. 43—44°. Ihr Phenylhydrazon bildet gelbe Nadeln. Bei der Reduction geht sie in o-Oxymandelsäure über.

o-Oxybenzylidendithiogycolsäure (60), $C_6H_4(OH)CH(SCH_2CO_2H)_2$. Aus Salicylaldehyd und Thioglycolsäure unter Zusatz von etwas Chlorzink. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet sie bei 147—148° schmelzende Krystallkrusten, die in Alkohol und Aether leicht, in Benzol nicht löslich sind.

Salicylmilchsäure (33), o Oxyphenylmilchsäure, $C_9H_{10}O_4 = C_6H_4(OH)CH_2CH(OH)CO_2H$. Wird aus den Salicylglycidsäure durch Natriumamalgam gewonnen. Das neutralisirte, zur Trockne eingedampfte Reductionsprodukt wird mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und die dann durch Salzsäure freigemachte Säure mit Aether aufgenommen. Farbloser Syrup.

Calciumsalz, $(C_9H_9O_4)_2Ca + 6H_2O$, bildet glänzende Prismen. Zinksalz, $(C_9H_9O_4)_2Zn$, Krystallkrusten.

Salicylglycidsäure, o-Oxyphenylglycidsäure (33), $C_9H_8H_4 = C_6H_4(OH)CH - CHCO_2H$ (mit O-Brücke zwischen den beiden CH). Das beim Erwärmen von äquivalenten Mengen Salicylaldehyd und Hippursäure mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat erhaltene Condensationsprodukt besteht aus den beiden Körpern:

Benzoylimidocumarin und Benzoylimidocumarsäureanhydrid. Wird dieses Gemenge mit Eisessig und einigen Tropfen concentrirter Salzsäure eine Stunde lang im Kochen erhalten, so erhält man als einheitliches Produkt das Benzoylimidocumarin in Nadeln vom Schmp. 170—171°. Dasselbe geht beim Erwärmen mit einem Ueberschuss von 50 proc. Natronlauge in Salicylglycidsäure über, welche durch fraktionirte Fällung mit Mineralsäure von der gleichfalls abgespaltenen Benzoësäure getrennt werden kann. Sie bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, platte Prismen. Mit Eisenchlorid färbt sich ihre Lösung intensiv grün. Beim Lösen in Wasser wird sie theilweise in ihr Anhydrid, das Oxycumarin, verwandelt. Diese Ueberführung wird vollständig erzielt durch Erwärmen mit verdünnten Säuren. Das

Oxycumarin, $C_6H_4\langle{}^{O}_{CH - CH - CO}$ (O-Brücke zwischen den CH, O zum CO), bildet aus Alkohol glänzende Prismen vom Schmp. 152—153°. Das Calciumsalz der Glycidsäure krystallisirt mit 6 Mol. Wasser. Trocknes Ammoniakgas über erhitztes Oxycumarin geleitet, erzeugt das in Prismen krystallisirende Amid, $C_6H_4\langle{}^{OH}_{CH - CH - CONH_2}$ (O-Brücke zwischen den CH).

Hydrodicumarin (91), $C_6H_4\langle{}^{O - CO \quad CO - O}_{CH = C - C = CH}\rangle C_6H_4$. Durch 40 stündiges Erhitzen von Salicylaldehyd mit Bernsteinsäure auf 140° erhalten. Farblose Nadeln, welche oberhalb 330° schmelzen, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, sehr wenig in Chloroform, etwas leichter löslich in Eisessig sind. Bei längerem Kochen mit Alkalilauge löst es sich unter Hydratisirung auf, fällt aber auf Säurezusatz unverändert wieder aus.

Hydrodicumarinsäure (91), $C_6H_4\langle{}^{O - CO \quad COOHOH}_{CH = C - CH - CH_2}\rangle C_6H_4$. Durch Reduction des in Natronlauge gelösten Dicumarins mit 5 proc. Natriumamalgam. Nadeln, welche in Chloroform und Benzol, nicht in Alkohol leicht löslich sind. — Bariumsalz, $(C_{18}H_{13}O_5)_2Ba + xH_2O$. Klare, gut ausgebildete Krystalle. — Silbersalz, $C_{18}H_3O_5Ag$. Krystallinischer Niederschlag. Bei 130° geht die unlöslicher Säure unter Wasserverlust in das

Hydrodicumarin (91), $C_6H_4\langle{}^{O - CO \quad CO - O}_{CH = C - CH - CH_2}\rangle C_6H_4$, über, Nadeln vom Schmp. 256°, sublimirbar, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Chloroform. Addirt leicht 2 At. Brom. In concentrirter Natronlauge gelöst und weiter mit Natriumamalgam reducirt, liefert es die

Tetrahydrodicumarsäure (91), $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH & COOH & COOH & OH \diagdown \\ \diagdown CH_2 - CH & - CH & - CH_2 \diagup \end{matrix} C_6H_4$.
Farblose Krystalle, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht, in Chloroform nicht löslich sind. Ihr Calciumsalz krystallisirt mit 6 Mol. H_2O in Nadeln. Beim Erhitzen über 100° geht sie über in das

Tetrahydrodicumarin (91), $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH - CO & CO - OH \diagdown \\ \diagdown CH_2 - CH - & CH - CH_2 \diagup \end{matrix} C_6H_4$. Farblose Nadeln vom Schmp. 222–224°.

Bei 20—30 stündigem Erhitzen gleicher Moleküle Salicylaldehyd, brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler auf 120° entstehen zwei Produkte: die Cumarinpropionsäure und die o-Oxyphenylisocrotonsäure.

Die Cumarinpropionsäure (92),

$$C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O - CO \\ \diagdown CH = C - CH \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown COOH \end{matrix} \end{matrix},$$

bildet farblose, glänzende Blätter, die bei 171° unzersetzt schmelzen, schwer in Aether und kaltem Wasser, viel leichter in siedendem, sehr leicht in Chloroform, fast nicht in Benzol löslich sind. Bei der trocknen Destillation geht sie glatt in Aethylcumarin über, welcher identisch ist mit dem Butyrocumarin (93).

Bariumsalz, $(C_{12}H_9O_4)_2Ba + 3H_2O$. Farblose, ziemlich leicht lösliche Krystalle.

Calciumsalz, $(C_{12}H_9O_4)_2Ca + 5H_2O$. Weiss, krystallinisch.

Silbersalz, $C_{12}H_9O_4Ag$. Sehr lichtbeständiger, flockiger, weisser Niederschlag.

o-Oxyphenyldimethylbernsteinsäure (92),

$$C_{12}H_{14}O_5 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \quad COOH \\ \diagdown CH_2 - CH - CH \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown COOH \end{matrix} \end{matrix}.$$

Aus der Cumarinpropionsäure durch Natriumamalgam. Krystalle, welche in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Schwefelkohlenstoff und Benzol schwer löslich und in Ligroïn fast unlöslich sind. Sie liefert ein sehr leicht lösliches, amorphes Barium- und Calciumsalz und ein in Wasser wenig lösliches, weisses, käsiges Silbersalz. Sie schmilzt zwischen 145° und 150° und geht dabei in ein Anhydrid, dessen Constitution, ob

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O - CO \\ \diagdown CH_2 - CH - CH \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown CH_3 \end{matrix} \end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \quad COO - CO \\ \diagdown CH_2 \cdot CH - OH - CH_3 \end{matrix},$$

unentschieden ist.

o-Oxyphenylmethylisocrontonsäure (92),

$$C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CH = C \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2 - COOH \end{matrix} \end{matrix}.$$

$$C_7H_6O_2 + C_5H_8O_4 = C_{11}H_{12}O_3 + CO_2 + H_2O.$$

Dieselbe bildet grosse, glänzende, bei 73° schmelzende Blätter, die sehr leicht löslich sind in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Ligroïn. Wasser verwandelt sie ohne merkliche Lösung in ein farbloses Oel. Die Säure nimmt Wasserstoff und Bromwasserstoff kaum auf.

Bariumsalz, $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba + 4H_2O$. Concentrisch vereinigte Nadeln.

Calciumsalz, $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ca$. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und hinterbleibt als ein später erhärtender Syrup.

Silbersalz, $C_{11}H_{11}O_3Ag$. Flockiger, weisser Niederschlag.

o-Aldehydophenoxyessigsäure (61), $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OCH_2COOH \\ \diagdown CHO \end{matrix}$. Aus Salicylaldehyd und Chloressigsäure.

Man fügt dem auf dem Wasserbade erwärmten Gemisch Natronlauge vom spec. Gew. 1·2 bis 1·3 bis zur alkalischen Reaction hinzu, dampft bis zum Festwerden des ausgeschiedenen Krystallbreies ein, löst in Wasser und fällt mit Salzsäure.

Grosse, gelbe Blätter vom Schmp. 132°, welche unzersetzt sublimiren, sich schwer in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform und leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether lösen. Mit Natriumacetat und Essigsäureandydrid erhitzt, entsteht die o-Cumaroxyessigsäure und Cumaron; mit Acetaldehyd die o-Acrylaldehydophenoxyessigsäure (62). Durch Eisenchlorid entsteht eine hellbraune Färbung.

Silbersalz, $C_6H_4(CHO)OCH_2COOAg$. Grosse, weisse, allmählich schwarz werdende Nadeln.

Aethylester, $C_6H_4(CHO)OCH_2COOC_2H_5$. In Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 114°.

Natriumbisulfitverbindung, $C_9H_8O_4HSO_3Na$. Weisse Nadeln.

Monobrom-o-aldehydophenoxyessigsäure (61), $C_9H_7BrO_4$. Durch Bromiren der o-Aldehydophenoxyessigsäure in wässriger Lösung erhalten. Seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 163°. Schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Anilido-o-aldehydophenoxyessigsäure, $C_{15}H_{15}NO_4$. Krystallisirt nicht. Ihr Chlorhydrat wird in gelben Nadeln beim Zusammenbringen einer heissen alkoholischen Lösung der Aldehydosäure und Anilin mit Salzsäure erhalten. Ihr saures

Sulfat, $C_{15}H_{15}NO_4 \cdot H_2SO_4$, bildet leicht lösliche, bei 186° schmelzende Nadeln.

o-Aldehydophenoxyessigsäurephenylhydrazid (61), $C_6H_4\begin{cases}OCH_2CO_2H \\ CH=N_2HC_6H_5\end{cases}$. Aus der Aldehydosäure und Phenylhydrazin in heisser, wässriger Lösung. Rothgelbes, krystallinisches Pulver von undeutlichem Schmelzpunkt.

o-Aldoximphenoxyessigsäure (62), Bd. VIII, pag. 220.

o-Oxyphenyltetramethyldiamidodiphenylmethan (72), $C_{23}H_{26}N_2O = C_6H_4(OH)CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ Durch 7—8stündiges Erhitzen von 10 Thln. Salicylaldehyd, 22—25 Thln. Dimethylanilin und 20 Thln. Chlorzink auf dem Wasserbade erhalten. Farblose, sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmp. 127 bis 128°. Geht bei der Oxydation in Salicylaldehydgrün über.

Seine Acetylverbindung bildet irisirende Blättchen vom Schmp. 144°.

Verbindungen des Salicylaldehyds mit Blausäure.

Salicylaldehydcyanhydrin, o-Oxymandelsäurenitril (59), $C_6H_4(OH)CH(OH)CN$. Es wird erhalten, wenn man zu einer ätherischen Lösung von Salicylaldehyd eine Lösung von Cyankalium fügt und dann unter guter Kühlung concentrirte Salzsäure hinzutropfen lässt. Wenig gefärbte ölige Flüssigkeit.

Sein Methyläther (25), $C_6H_4(OCH_3)CH(OH)CN$, auf dieselbe Weise aus Methylsalicylaldehyd gewonnen, bildet aus Benzol farblose, bei 71° schmelzende Krystalle. Er geht bei 6—7stündigem Erhitzen mit 10proc. Ammoniak auf 60 bis 70° in o-Methoxyphenylimidoessigsäurenitril, $[C_6H_4(OCH_3)CHCN]_2NH$, über. Bei 123° schmelzende, sich allmählich zersetzende Täfelchen. Mit alkoholischem Anilin entsteht aus dem Cyanhydrin das o-Methoxyphenylanilidoessigsäurenitril, $C_6H_4(OCH_3)CH(CN)NH(C_6H_5)$. Sechsseitige Tafeln vom Schmp. 61°.

Von den Verbindungen des Salicylaldehyds mit Blausäure unbekannter Constitution ist die einfachste das Cyansalicyl (49), $C_8H_5NO_2$, welches bei der Einwirkung von Bromcyan auf Salicylaldehydkalium entsteht. Es bildet gelbe Schuppen mit schwach basischen Eigenschaften.

Erwärmt man Hydrosalicylamid mit Blausäure und Salzsäure auf dem Wasser-

bade, so entsteht das Hydrocyansalid (63) nach der Gleichung: $C_{21}H_{28}N_2O_3 + CNH + HCl = C_{22}H_{16}N_2O_3 + NH_4Cl$. Dasselbe bildet orangegelbe, feine, verfilzte Nadeln, welche in heissem Alkohol schwer löslich sind und durch kochende Kalilauge zersetzt werden. Bei mehrtägigem Kochen mit Alkohol entsteht eine isomere Verbindung, die in Alkohol viel leichter löslich ist und daraus in langen, braunen, glänzenden Nadeln krystallisirt.

Cyanammonium reagirt auf Salicylaldehyd in zweierlei Weise (36). Bringt man beide in alkoholischer Lösung zusammen, so wirken sie nach der Gleichung $3C_7H_6O_2 + NH_3 + HCN = C_{22}H_{18}N_2O_4 + 2H_2O$ auf einander ein. Die entstandene Verbindung bildet gelbe, bei 143° schmelzende Nadeln, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind.

Einen Körper der Zusammensetzung $C_{29}H_{21}N_3O_3$ erhält man, wenn man Salicylaldehyd und Cyanammonium gasförmig auf einander einwirken lässt. Nach der Gleichung: $4C_7H_6O_2 + 4NH_3 + HCN = C_{29}H_{21}N_3O_3 + 2H_2O$. Aus Alkohol krystallisirt er in rothen Nadeln vom Schmp. 168°, die sich in Alkohol, Aether und Alkali leicht lösen und durch Kochen mit concentrirten Säuren in die Componenten zerlegt werden.

Condensationsprodukte mit Ammoniak und Aminen.

Hydrosalicylamid, Salicylimid (4, 64), $[C_6H_4(OH)CH]_3N_2$. Dasselbe wird dargestellt, indem man trocknes Ammoniak über Salicylaldehyd leitet. Die hierbei primär entstehende, salzartige Verbindung geht beim Umkrystallisiren in das Hydrosalicylamid über (64). Besser gewinnt man es, indem man dem in der 4fachen Menge Alkohol gelösten Salicylaldehyd wässriges Ammoniak hinzufügt und die ausgeschiedenen Krystalle durch Erwärmen löst. Aus dieser Lösung scheidet sich das Hydrosalicylamid in gelben, bei 145° schmelzenden Krystallen ab, die in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer und in heissem Alkohol leicht löslich sind. Seine Lösungen reagiren alkalisch. Das trockne Hydrosalicylamid absorbirt 3 Mol. Chlorwasserstoff, indem sich ein Salz bildet, das sich aber schon an feuchter Luft in Salicylaldehyd und Chlorammonium zersetzt (65). Dieselbe Zersetzung in seine Componenten erleidet das Hydrosalicylamid beim Kochen mit concentrirten Säuren oder starker Kalilauge. Beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Schwefelammonium scheidet sich ein Körper der Zusammensetzung $C_{21}H_{18}NSO_2$ in gelben Nadeln ab, die von Wasser und Aether nicht, von Alkohol leicht gelöst, von Säuren und Alkalien in der Wärme unter Schwefelwasserstoffentwicklung zerlegt werden (65). Bei der Reduction des Hydrosalicylamids mit Natriumamalgam entsteht o-Dioxydibenzylamin, $C_{14}H_{15}NO$ (66).

Salze. Das Hydrosalicylamid verbindet sich auch mit Basen. Zur Darstellung verwendet man seine alkoholisch-ammoniakalische Lösung. Aus dieser wird das

Eisensalz, $C_{21}H_{15}N_2O_3Fe \cdot NH_3$, durch vorher mit Weinsäure versetztem Eisenchlorid als orangerother Niederschlag gefällt, der von verdünnten Säuren erst beim Erwärmen zersetzt wird.

Kupfersalz, $(C_{21}H_{15}N_2O_3)Cu_3 \cdot 2NH_3$. Durch Kupferoxydammoniak erhalten. Grüne, atlasglänzende Flocken.

Das Bleisalz fällt durch Bleizucker in gelben Flocken.

Hydroäthylsalicylamid (5), $C_{27}H_{30}N_2O_3 = [C_6H_4(OC_2H_5)CH]_3N_2$. Bildet sich bei 12—14stündigem Stehen einer Lösung von Aethylsalicylaldehyd in alkoholischem Ammoniak und krystallisirt aus Alkohol, unter theilweiser Zersetzung in kleinen, schiefen Prismen, die schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich sind. Die beim Erhitzen auf 160—165°

entstehende, isomere Base, das Aethylsalidin, ist amorph und in Alkohol wie in heissem Wasser löslich. Ihr amorphes Chlorhydrat liefert ein blass orangegelbes, krystallinisches Platindoppelsalz, $(C_{27}H_{30}N_2O_3HCl)_2PtCl_4$.

Hydrosalicylmethylamid, o-Oxybenzylidenmethylamin (67), $C_8H_9NO = C_6H_4(OH)CH:NCH_3$. Aus Salicylaldehyd und Methylamin. Bildet ein gelbes, bei 229° siedendes Oel, welches durch Säuren und Alkalien schon in der Kälte wieder in seine Componenten zerlegt wird.

Hydrosalicyläthylamid, o-Oxybenzylidenäthylamin (67), $C_9H_{11}NO = C_6H_4(OH)CH:NC_2H_5$. Gelbes, bei 237° siedendes Oel, welches in Wasser unlöslich ist.

Hydrosalicylamylamid (18), $C_{12}H_{17}NO$. Seine Kupferverbindung, $(OC_6H_4CH:NC_5H_{11})_2Cu$, entsteht unter heftiger Reaction beim Behandeln von Salicylaldehydkupfer mit Amylamin als gelbgrün schimmerndes Pulver.

Di-o-oxybenzylidenäthylendiamin (68), $C_{16}H_{16}O_2N_2 = [C_6H_4(OH)CH]_2N_2C_2H_4$. Aus Aethylendiamin und Salicylaldehyd. Grosse, gelbe, bei 125—126° schmelzende Tafeln, welche schwer in kaltem Alkohol, leicht in heissem, sowie in Benzol löslich sind. Beim Erwärmen mit Säuren tritt Zersetzung ein.

Dimethyläther (68), $[C_6H_4(OCH_3)CH]_2N_2C_2H_4$. Aus Methylsalicylaldehyd und Aethylendiamin. Farblose, bei 113° schmelzende Rhomboëder, die leicht in Alkohol und Benzol, wenig in Aether löslich sind.

Di-o-oxybenzylidenstilbendiamin (97), $\begin{array}{l} C_6H_5C\cdot N:CHC_6H_4(OH) \\ \quad | \\ C_6H_5C\cdot N:CHC_6H_4(OH) \end{array}$. Entsteht beim Erwärmen von Salicylaldehyd mit Stilbendiamin (Diphenyläthylendiamin). Es krystallisirt in gelben, 4- oder 6-seitigen Tafeln vom Schmp. 205°.

Salhydranilid (18, 66, 69), o-Oxybenzylidenanilin, $C_{13}H_{11}NO = C_6H_4(OH)CH:NC_6H_5$. Entsteht beim Erhitzen von Salicylsäure mit Anilin auf dem Wasserbade. Krystallisirt aus Alkohol in grossen, hellgelben, bei 50·5° schmelzenden Krystallen, welche leicht in Alkohol, nicht in Wasser löslich sind. Von Säuren und Alkalien wird es in Salicylaldehyd und Anilin gespalten. Durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht o-Oxybenzylanilin, $C_6H_4(OH)CH_2NHC_6H_5$; Blättchen vom Schmp. 106°.

Kupfersalz, $(C_6H_5N:CHC_6H_4O)_2Cu$. Aus Salicylaldehydkupfer und Anilin. Olivengrünes Krystallpulver.

Cyanwasserstoffsaures Salz, $C_6H_4(OH)CH:NC_6H_5\cdot HCN$. Weisse Blättchen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind (36).

Aethyläther (18), $C_6H_4(OC_2H_5)CH:NC_6H_5$. Dickes, braungelbes Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Salhydronitranilid (36), $C_6H_4(OH)CH:NC_6H_4NO_2$. Durch p-Nitranilin erhalten. Feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 115°.

Bei der Condensation von 1 Mol. Salicylaldehyd mit 2 Mol. Anilin entsteht ein Körper $C_{19}H_{18}N_2O$ nach der Gleichung $C_7H_6O_2 + 2C_6H_5NH_2 = C_{19}H_{18}N_2O + H_2O$. Man erhält ihn bei 30—40stündigem Erhitzen von 6 Grm. Salicylaldehyd und 14 Grm. Anilinsulfat mit 10 Grm. Chlorzink auf 110—120°. Die Verbindung krystallisirt aus Benzol in kleinen, röthlichgelben Nadelbüscheln, welche 1 Mol. Krystallbenzol enthalten. Mit Essigsäureanhydrid entsteht eine in röthlich-weissen Nadeln krystallisirende Acetylverbindung (70).

Salhydräthylanilid, o-Oxybenzyliden-äthylanilin (18), $C_{23}H_{26}N_2O = C_6H_4(OH)CH:[N(C_2H_5)C_6H_5]_2$. Aus Aethylanilin und Salicylaldehyd. Braungelbes Oel, das an der Luft eine grüne Farbe annimmt. Sein Aethyläther ist ein braungelbes, aromatisch riechendes Oel.

o-Oxybenzyliden-äthylenanilin (71),

$$C_{21}H_{20}N_2O = C_6H_4(OH)CH\begin{matrix} \diagup N - C_6H_5 \\ \diagdown N - C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C_2H_4 .$$

Aus Salicylaldehyd und Aethylenanilin beim Erhitzen auf 110°. Krystallisirt aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Ligroïn in weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 116°, die leicht in absolutem Alkohol und Aether, weniger in Benzol, nicht in Ligroïn löslich sind. Sogar verdünnter Alkohol spaltet in die Componenten.

o-Oxybenzyliden-p-toluidin, p-Salhydrotoluid (74), $C_{14}H_{13}NO = C_6H_4(OH)CH:NC_6H_4(CH_3)$. p-Toluidin wirkt auf Salicylaldehyd bei 50° ein. Das Condensationsprodukt bildet gelbe, bei 100° schmelzende Nadeln. Mit Chlorwasserstoffsäure giebt es ein krystallisirendes Salz, welches sich mit Platin-Chlorid vereinigt. Durch Natriumamalgam entsteht o-Oxybenzyl-p-toluidin, $C_6H_4(OH)CH_2NHC_6H_4CH_3$, welches weisse Blättchen vom Schmp. 116° bildet.

o-Oxybenzyliden-p-amidobenzylalkohol, $C_6H_4(OH)CH:NC_6H_4CH_2(OH)$. Aus Salicylaldehyd und p-Amidobenzylalkohol. Gelbrothe, seideglänzende, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, in Chloroform lösliche Nadeln vom Schmp. 163°.

o-Oxybenzyliden-m-amidobenzoësäure (78), $C_{14}H_{11}NO_3 = C_6H_4(OH)CH:NC_6H_4CO_2H$. Wird aus Salicylaldehyd und m-Amidobenzoësäure erhalten, wenn man ihre auf 60° erwärmten 6—8proc. Lösungen zusammengiesst. Gelbliche, bei 190° schmelzende Nadeln, welche sehr leicht in Benzol und Alkohol löslich sind. Sie verbindet sich mit Basen zu leicht zersetzlichen Salzen.

Ihr Amid, aus Salicylaldehyd und m-Amidobenzamid, bildet glänzende, gelbliche Nadeln vom Schmp. 186°, die sich in Alkohol und Wasser lösen, beim Kochen mit Wasser zerlegen.

o-Oxybenzyliden(a)-m-amidosalicylsäure, $C_{14}H_{11}NO_4 = C_6H_4(OH)CH:NC_6H_3(OH)CO_2H$. Wässrige Lösungen von Salicylsäure und (a)-m-Amido-salicylsäurechlorhydrat werden mit 1 Mol. Natriumhydrat auf 50° erwärmt. Farblose Nadeln vom Schmp. 245°, welche sich beim Trocknen an der Luft chromgelb färben.

o-Oxybenzylidendimethyl-p-phenylendiamin (73), $C_{15}H_{16}N_2O = C_6C_4(OH)CH:NC_6H_4N(CH_3)_2$. Aus Salicylaldehyd und p-Amidodimethyl-anilin. Krystalle vom Schmp. 134°.

o-Oxybenzyliden-m-phenylendiamin (94), $C_6H_4\begin{matrix} <N:CHC_6H_4(OH) \\ <N:CHC_6H_4(OH) \end{matrix}$.

Aus Salicylaldehyd und m-Phenylendiaminchlorhydrat in alkoholischer Suspension beim Erwärmen. Gelbe Flocken. Verbindet sich mit Salzsäure zu einem krystallinischen Chlorhydrat von nicht constanter Zusammensetzung. Die Base wird beim Kochen mit Wasser oder Säuren in ihre Constituenten gespalten.

o-Oxybenzyliden-o-toluylendiamin (18),

$$C_6H_3(CH_3)\begin{matrix} <N:CHC_6H_4(OH) \\ <N:CHC_6H_4(OH) \end{matrix}.$$

Sein Kupfersalz, $C_{21}H_{16}N_2O_2Cu$, wird aus o-Toluylendiamin und Salicyl-aldehydkupfer als dunkelgrünes Krystallpulver erhalten.

Ein zweites Condensationsprodukt des Salicylaldehyds mit o-Toluylendiamin, ist unter dem Namen Azurin bekannt. (Vergl. Bd. I, pag. 213).

o-Oxybenzyliden-m-toluylendiamin (94). Entsteht beim Zusammen-bringen von m-Toluylendiamin in alkoholischer Lösung mit Salicylaldehyd. Bildet aus Benzol-Alkohol (1:10) lange, abgeplattete, glänzende, gelbe Nadeln

vom Schmp. 109°, die leicht in Aether und Benzol, wenig in Alkohol löslich sind. Der Körper besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften.

o-Oxybenzyliden-Benzidinsemiurethan (86), $\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5 \\ | \\ C_6H_4 \cdot N:CHC_6H_4(OH) \end{array}$.
Kleine Krystalle, welche bei 155° erweichen, aber erst bei 170° geschmolzen sind.

Di-o-Oxybenzyliden-Benzidin (86), $\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot N:CHC_6H_4(OH) \\ | \\ C_6H_4 \cdot N:CHC_6H_4(OH) \end{array}$. Lange, glänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 260°, welche sich an der Luft goldgelb färben.

Di-o-Oxybenzyliden-Tolidin (86). Röthliche Nadeln vom Schmelzpunkt 202°.

o-Oxybenzyliden-p-Amidodiphenylamin (83), $C_6H_4(OH)CH:N \cdot C_6H_4NHC_6H_5$. Braune Prismen vom Schmp. 120°.

o-Oxybenzyliden-p-Amidophenyl-p-tolylamin (84), $C_{20}H_{18}N_2O$. Rothgelbe Krystalle vom Schmp. 142°.

o-Oxybenzyliden-o-Amido-p-ditolylamin (85), $C_{21}H_{20}N_2O$. Gelbe Krystalle vom Schmp. 160°.

o-Oxybenzylidenphenylhydrazin (61, 76), $C_{13}H_{12}N_2O = C_6H_4(OH)CH:N_2HC_6H_5$. Dasselbe wird durch Zusammenbringen absolut alkoholischer Lösungen von Salicylaldehyd und Phenylhydrazin oder durch Einwirkung von Emulsin auf Helicinphenylhydrazin erhalten (70). Gelbe, bei 142—143° schmelzende Nadeln oder Blätter, die sich leicht in heissem Alkohol, sowie in Chloroform, Aether und Benzol lösen, wenig in heissem Wasser löslich sind. Auch heisse, verdünnte Salzsäure oder Natronlauge löst es, während concentrirte Salzsäure beim Erwärmen spaltend wirkt.

Natriumsalz, $C_6H_4(ONa)CH:N_2HC_6H_5$. Ein zäher, rothgelber Körper, der mit Monochloressigsäure denselben schwarzgrünen Farbstoff liefert, wie das Phenylhydrazid der o-Aldehydophenoxyessigsäure

Diacetylverbindung, $C_6H_4(OCOCH_3)CH:(COCH_3)C_6H_5$. Bildet Nadeln oder grosse Prismen, welche bei 133° schmelzen, in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Salzsäure löslich sind. Sie addirt 2 At. Brom, wenn man den mit etwas trocknem Benzol übergossenen, mit Eis gekühlten Krystallen etwas weniger als die berechnete Menge Brom hinzufügt. Das entstandene Dibromadditionsprodukt, $C_6H_4(OC_2H_3O)CH = N_2(C_2H_3O)C_6H_5Br_2$, welches sich langsam als orangerother Krystallbrei ausscheidet, ist äusserst leicht zersetzlich. Mit Alkohol gekocht, geht sie in die Monacetylverbindung des o-Oxydibrombenzylidenphenylhydrazins, $C_6H_2Br_2(OC_2H_3O)CH = N_2HC_6H_5$, über, welche feine, weisse Nadeln vom Schmp. 188° bildet. Beim Kochen mit Natronlauge verliert sie die Acetylgruppe und geht über in das

o-Oxydibrombenzylidenphenylhydrazin (61), $C_6H_2Br_2(OH)CH:N_2HC_6H_5$. Bei 148° schmelzende Krystalle, welche sich in Wasser und verdünnten Säuren nicht, in Alkohol, Chloroform, Aether, Benzol und Kalilauge leicht lösen. Die obengenannte Monoacetylverbindung kann durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in die Diacetylverbindung, bei 158° schmelzende Nadeln, übergeführt werden.

Benzylhydrazoximsaliciden (95), $C_6H_5C\begin{array}{l}\diagup\!\!\!\!=NO\diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{array}CH \cdot C_6H_4(OH)$. Aus Benzenylamidoxim und Salicylaldehyd. Weisse Nadeln vom Schmp. 155°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun bis violett gefärbt. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geht es über in

Benzenylazoximsalicenyl, $C_6H_5C\begin{array}{l}\diagup\!\!\!\!=NO\diagdown \\ \diagdown N \!=\!\!\diagup\end{array}CC_6H_4(OH)$.

o-Oxybenzhydrazoïn (77), $(OH)C_6H_4CH\langle{}^{NC_6H_5}_{NC_6H_5}$. Entsteht beim Erhitzen von Hydrazobenzol mit Salicylaldehyd auf 120—150°. Gelbbraune Täfelchen vom Schmp. 58°.

o-Oxybenzalazin (75), $C_6H_4(OH)CH\langle{}^{N}_{N}\rangle CHC_6H_4(OH)$. Aus Salicylaldehyd und Hydrazinchlorhydrat. Silberglänzende, optisch zweiachsige Krystalle vom Schmp. 205°, die in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es wieder in Salicylaldehyd und Hydrazin.

Mit Harnstoff vereinigt sich der Salicylaldehyd unter Austritt von Wasser in zwei Verhältnissen. Bringt man beide in wässriger Lösung zusammen, so treten 2 Mol. Harnstoff mit 1 Mol. Salicylaldehyd in Reaction unter Bildung des Salicyldiureïds (79).

Der Salicyldiharnstoff, $C_6H_4(OH)CH\langle{}^{N_2H_3CO}_{N_2H_3CO} + H_2O$, bildet kuglige Aggregate kleiner, weisser Nadeln, die im Vacuum über Schwefelsäure durch Verlust ihres Krystallwassers in ein weisses Pulver umgewandelt werden. Das krystallisirte Diureïd ist unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser, etwas mehr in Alkohol. Kochen mit Wasser oder Alkohol zersetzt es in seine Componenten.

Kupfersalz. Grüner, krystallinischer Niederschlag.

Aethyläther, $C_6H_4(OC_2H_5)CH(N_2H_3CO)_2 + H_2O$. Aus Aethylsalicyaldehyd und concentrirter wässriger Harnstofflösung. Kleine, weisse, atlasglänzende Krystalle, welche bei 80—90° die eine Hälfte des Wassers, bei 100° die andere Hälfte unter beginnender Zersetzung verlieren.

Der Disalicyltriharnstoff (79), $\begin{matrix} C_6H_4(OH)CH\langle{}^{N_2H_3CO}_{N_2H_2CO} \\ C_6H_4(OH)CH\langle{}_{N_2H_3CO} \end{matrix}$, entseht, wenn Salicylaldehyd und Harnstoff bis zum Schmelzpunkt des letzteren erhitzt werden. Kleine, gelbe Nadeln, die sich nicht so leicht wie das Diureïd zersetzen. Das Kupfersalz stellt ein olivgrünes Krystallpulver dar.

Azoverbindungen.

Azobenzol-Salicylaldehyd (37), $C_{13}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5N{=}NC_6H_3(OH)CHO$. Entsteht durch Combination von Salicylaldehydnatrium mit Diazobenzolchlorid. Bildet schwefelgelbe Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 128°, welche in Wasser unlöslich, leicht in heissem Alkohol, schwer in Aether und Benzol löslich sind.

Natriumsalz, $C_6H_5N{:}NC_6H_3(ONa)CHO$. Rothe, glänzende Blättchen.

Bleisalz. Hellgelbe, feine Nadeln.

Acetylverbindung, $C_6H_5N{=}NC_6H_3(OC_2H_3O)CHO$. Gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 103°.

Aldoxim, $C_6H_5N{=}NC_6H_3(OH)CH(NOH)$. Braunrothe Nadeln vom Schmp. 147°.

Phenylhydrazon, $C_6H_5N{=}NC_6H_3(OH)CH{=}N_2HC_6H_5$. Goldgelbe, in Alkohol schwer, in Wasser leicht lösliche Prismen vom Schmp. 200°.

m-Azobenzolsulfosäure-Salicylaldehyd (37), $C_{13}H_{10}N_2SO_5 = C_6H_4(SO_3H)N{=}NC_6H_3(OH)CHO$. Aus m-Diazobenzolsulfosäure und Salicylaldehyd in alkalischer Lösung. Zinnoberrothe Blättchen vom Schmp. oberhalb 270°, welche sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Alkohol und nicht in Aether löslich sind.

Das Natriumsalz bildet glänzende, gelbe Nadeln, welche 2 Mol. H_2O enthalten.

Das Bariumsalz krystallisirt mit $5H_2O$ in glänzenden, broncefarbenen Tafeln.

Der p-Azobenzolsulfosäure-Salicylaldehyd (37), $C_6H_4(SO_3H)N:NC_6H_3(OH)CHO$, bildet aus Wasser mikroskopische Nadeln, aus Alkohol braungelbe Blätter, welche 1 Mol Krystallalkohol enthalten. Sie schmelzen bei 232–235° und sind in Wasser sehr leicht, in verdünnter Schwefelsäure schwer löslich.

Natriumsalz. Feine, gelbrothe Nadeln. Seine wässrige Lösung liefert beim Behandeln mit Brom Dibromaldehyd und p-phenolsulfosaures Natrium.

Neutrales Bariumsalz, $(C_{13}H_9N_2SO_5)_2Ba + 5H_2O$. Feine, gelbe Nadeln.

Basisches Bariumsalz, $C_{13}H_8N_2SO_5Ba$. Kleine, rothe Nadeln.

Das Aldoxim-Natriumsalz, $C_6H_4(SO_3Na)N_2C_6H_3(OH)CH(NOH)$. Gelbe, rhombische Tafeln.

Das Phenylhydrazon-Natriumsalz, $C_6H_4(SO_3Na)N_2C_6H_3(OH)CH=N_2HC_6H_5$, bildet kleine, rothgelbe Krystalle, welche in heissem Wasser schwer löslich sind.

Hydrazosalicylaldehyd (92), $C_{14}H_{12}N_2O_4 = C_6H_3(OH)(CHO)NH-NHC_6H_3(OH)(CHO)$. Aus Nitrosalicylaldehyd durch Reduction mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung. Feines, rothbraunes Pulver, welches sich oberhalb 100° zersetzt. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Ammoniak. Zersetzt sich beim Kochen mit starker Salzsäure.

Thioverbindungen.

Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Methylsalicylaldehyd in alkoholisch-salzsaurer Lösung entstehen zwei Trithiomethylsalicylaldehyde (82), $C_{24}H_{24}S_3O_3$.

Die α-Verbindung schmilzt bei 157°, ist leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Eisessig und Alkohol löslich. Geht durch Jod oder Jodmethyl in die β-Verbindung über.

Die β-Verbindung ist ein bei 224° schmelzender Körper, der aus Benzol mit 1 Mol. Krystallbenzol in feinen Nadeln krystallisirt. Fast unlöslich in Weingeist, Aether, kaltem Eisessig, schwer löslich in Benzol und Chloroform.

Ausser diesen beiden sind noch zwei polymere Thiomethylsalicylaldehyde dargestellt, jedoch nicht in reinem Zustande.

α-Trithioisobutylsalicylaldehyd, $C_{33}H_{42}S_3O_3$ (82). Feine Nadeln vom Schmp. 142°, die in Benzol und Chloroform sehr leicht, schwerer in Aether, Alkohol und Eisessig löslich sind.

β-Trithioisobutylsalicylaldehyd, $C_{33}H_{42}S_3O_3$ (82). Krystallisirt mit 1 Mol. Krystallbenzol in grossen, wasserklaren Tafeln vom Schmp. 148—158°. Benzolfrei schmilzt er bei 162—163°.

Auch hier ist durch Schwefelammonium noch eine andere polymere Verbindung des Thioaldehyds dargestellt worden.

Homologe des Salicylaldehyds.

Drei Homosalicylaldehyde, $C_8H_8O_2 = C_6H_3(CH_3)(OH)CHO$, haben TIEMANN und SCHOTTEN vermittelst der Chloroformreaction aus den drei Kresolen dargestellt. Dieselben sind in Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. Ihre Ammoniumsalze sind im überschüssigen Ammoniak nur wenig löslich.

Blei-, Silber- und Kupfersalzlösungen bringen aus der tiefgelben, alkoholisch-ammoniakalischen Lösung der Aldehyde Niederschläge hervor. Sie liefern beim Schmelzen mit Kali die zugehörigen Säuren.

o-Homosalicylaldehyd, (v-)o-Oxy-m-Toluylaldehyd (88), $C_6HO:OH:CH_3 = 1:2:3$. Wird neben p-Oxy-m-Toluylaldehyd aus o-Kresol erhalten. Es bildet Krystalle, welche bei 17° schmelzen und bei 208—209° sieden. Eisenchlorid giebt eine bläuliche Reaction. Seine Acetylverbindung bildet eine bei 267° siedende Flüssigkeit (89).

m-Homosalicylaldehyd, o-Oxy-p-Toluylaldehyd (88), $CHO:OH:CH_3 = 1:2:4$. Entsteht neben p-Oxy-o-Toluylaldehyd aus m-Kresol, und bildet Krystalle vom Schmp. 54° und Siedep. 222—223°. Eisenchlorid giebt eine violette Färbung.

p-Homosalicylaldehyd, (a-)o-Oxy-mToluylaldehyd (88), $CHO:OH:CH_3 = 1:2:5$; derselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in permutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 56° und Siedep. 217—218°. Eisenchlorid färbt tief blau.

Methyläther, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)CHO$. Eine bei 254° siedende Flüssigkeit.

Acetylverbindung, $C_6H_3(CH_3)(OC_2H_3O)CHO$. Entsteht beim Behandeln des trockenen Kaliumsalzes mit Essigsäureanhydrid und bildet lange Nadeln vom Schmp. 57°. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, durch Natronlauge leicht verseifbar. Sie giebt eine schwer lösliche Natriumbisulfitverbindung und vereinigt sich mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid zu einer

Triacetylverbindung, $C_6H_3(CH_3)(OC_2H_3O)C(OC_2H_3O)_2$, welche besser aus dem ursprünglichen Aldehyd durch Kochen mit dreifachem Gewicht Essigsäureanhydrid erhalten wird. Wasserhelle Krystalle vom Schmp. 94°. Wird durch Natronlauge und siedendes Wasser wieder zersetzt.

Nitro-p-Homosalicylaldehyd (88), $CHO:OH:NO_2:CH_3 = 1:2:3:5$. Durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure dargestellt. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 141°. Sublimirt unzersetzt. Färbt sich mit Eisenchlorid schwach violett und giebt ein rothes Silbersalz.

Trimethylsalicylaldehyd (90), $C_{10}H_9O_2 = C_6H(CH_3)_3(OH)CHO$ ($CHO:OH:CH_3:CH_3:CH_3 = 1:2:3:5:6$). Entsteht beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Chloroform in 1 Thl. Pseudocumol, welches mit 1 Thl. Natriumhydrat in 50 Thln. Wasser gelöst ist. Nach 3—4stündigem Kochen wird mit Salzsäure angesäuert und destillirt. Das wässrige Destillat enthält ausser dem Aldehyd noch einen zweiten Körper der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}Cl_2O$, welcher beim Zusatz von Natronlauge nicht gelöst und so entfernt wird. Nach Ansäuern und Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Trimethylsalicylaldehyd in hellgelben, bei 105—106° schmelzenden Nadeln erhalten, die unlöslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether, Chloroform und Eisessig sind. Eisenchlorid färbt blau.

Der Körper $C_{10}H_{12}Cl_2O$, wahrscheinlich $C_6H_2(CH_3)_3OCHCl_2$, bildet lange, dicke, glänzende Prismen und Tafeln vom Schmp. 98—99°, welche von Kalilauge bei 110° nicht angegriffen wird und unzersetzt sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure löst.

Die entsprechende Bromverbindung, vermittelst Bromoform erhalten, bildet Krystalle vom Schmp. 105° (90). BUNZEL.

Samarium.*) Zusammen mit dem Didym (vergl. Bd. III, pag. 280) kommen im Cerit, Gadolinit, Samarskit und einigen anderen seltenen Mineralien gewisse Erdmetalle vor, welche wegen der Schwierigkeit, mit welcher die Ausgangsmaterialien in genügender Menge zu beschaffen sind, und wegen der Unvollkommenheit der Methoden zur Trennung der Oxyde nur ungenügend erforscht

*) 1) DELAFONTAINE, Compt. rend. 87, pag. 632. 2) DELAFONTAINE, Compt. rend. 93, pag. 63. 3) LECOQ DE BOISBAUDRAN, Compt. rend. 88, pag. 322; 89, pag. 212. 4) MARIGNAC, Arch. scienc. phys. nat. (3) 3, pag. 413; Compt. rend. 90, pag. 899. 5) CLEVE, Chem. Soc. Journ. 43, pag. 362; Compt. rend. 97, pag. 94. 6) G. KRÜSS und L. F. NILSON, Ber. 1887, pag. 2134, 1888, pag. 2310. 7) CLEVE, Bull. soc. chin. (2) 43, pag. 162.

sind. In dem Samarskit von Nord-Carolina, sowie im Sipylit von Amherst in Virginia glaubte DELAFONTAINE (1) im Jahre 1878 ein neues Metall entdeckt zu haben, welches er Decipium nannte. Die aus dem Samarskit mit Salpetersäure erhaltene Lösung wurde mit einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat versetzt. Dadurch fallen die Kaliumdoppelsulfate der Didym- und Terbinerde, sowie einiger anderer Erden aus. Aus diesen Doppelsalzen werden die Erden abgeschieden und diese in Salpetersäure gelöst. Wenn jetzt wiederum mit Kaliumsulfat gefällt wird, so findet sich Terbinerde nicht mehr in dem Niederschlag. Aus diesem werden die Erden frei gemacht, welche dann in verdünnter Schwefelsäure gelöst werden. Auf vorsichtigen Zusatz von etwa 50% Alkohol scheidet sich eine weisse Krystallmasse aus, die nur wenig Didymsulfat enthält.

Die aus diesem Decipiumsulfat abgeschiedene Erde zeigte als Nitratlösung ein eigenthümliches Absorptionsspectrum. Bei fortgesetzter Untersuchung der Erde fand DELAFONTAINE (2) jedoch, dass die reine Decipinerde kein Absorptionsspectrum liefert, sondern dass dieses einer beigemischten Erde zukommt, die mittlerweile von LECOQ DE BOISBAUDRAN im Samarskit nachgewiesen worden war, und deren Metall von letzterem Samarium benannt worden war (vergl. Bd. III, pag. 607).

LECOQ DE BOISBAUDRAN hatte das Samariumoxyd durch sehr häufig wiederholte fractionirte Fällung frei von Didym- und Decipiumoxyd erhalten.

Das Atomgewicht des Decipiums, des Metalls der reinen Decipiumerde, ist nach DELAFONTAINE etwa 171. Das Decipiumoxyd ist ein schwach gelbes Pulver, das durch starkes Glühen weiss wird. Die Salze sind farblos, das Formiat ist in Wasser wenig löslich (etwa 1:2). DELAFONTAINE hat das Sulfat, Jodat, Formiat, Acetat und Oxalat dargestellt.

MARIGNAC (4) hat bei einer Untersuchung der Samarskiterden zwei neue Erden aufgefunden, von welchen die eine, Y_β genannte, die grösste Aehnlichkeit mit der Samarinerde besitzt, deren Lösung namentlich fast gleiche Absorptionsstreifen zeigt, wie die Lösung der letzteren oder die der älteren Decipinerde DELAFONTAINE's. Die als Y_α bezeichnete Erde ist, durch Glühen des Oxalats dargestellt, orangegelb und hat das Mol.-Gew. 361.5; das Element der Erde $Y_{\alpha 2}O_3$ demgemäss das Atomgewicht 156·75. Die Salze derselben sind farblos, und ihre Lösungen zeigen keine Absorptionsstreifen im Spectroskop.

Später hat CLEVE das Samarium untersucht. Er stellte die Erde aus einem Didymoxyd her, welches aus dem Orthit von Arendal, aus Cerit, Gadolinit und Keilhauit gewonnen war. Durch fünf Monate lang fortgesetzte Fällungen mit Ammoniak wurde das Samariumoxyd vom Didymoxyd getrennt und durch wiederholte Fällungen mit Kaliumsulfat von Terbinerde und einem anderen Oxyd von höherem Molekulargewicht.

G. KRÜSS und NILSON (6) schliessen aus ihren Untersuchungen über die Absorptionsspectren der seltenen Erden, dass das Samarium aus mindestens zwei Elementen besteht. Nach LECOQ DE BOISBAUDRAN ist das Absorptionsspectrum der Samariumnitratlösung gekennzeichnet durch zwei blaue Banden, deren Wellenlängen $\lambda = 480$ und 463·5, sowie wahrscheinlich durch zwei andere im Violett, deren Wellenlängen 417 und 400·75 Milliontel Millimeter sind.

KRÜSS und WILSON geben für das Element Sm_α die Linie 416·7, für das Element Sm_β die übrigen Linien des alten Samariumspektrums an, d. h. die Linien 500·4, 477·7, 463 und 409.

Das Atomgewicht des Samariums wurde von CLEVE als Mittel aus sechs

Bestimmungen zu 250·01 gefunden, wenn man dem Samariumoxyd die Formel Sm_2O_3 giebt.

Verbindungen.

Samariumoxyd, Sm_2O_3, ist nach CLEVE (7) ein weisses Pulver vom Vol.-Gew. 8·347. Es hat einen schwachen Stich ins Gelbliche. Es löst sich leicht in Säuren, die Salzlösungen haben eine topasgelbe Farbe und einen süsslichen, sehr zusammenziehenden Geschmack.

Samariumhydroxyd, $Sm_2(OH)_6$, wird aus der Nitratlösung durch Alkali als gallertartiger, weisser Niederschlag gefällt, der Kohlensäure aus der Luft absorbirt und zu einer gelblichen, halb durchsichtigen Masse eintrocknet. Es ist unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Säuren und treibt in der Hitze Ammoniak aus den Ammoniaksalzen aus.

Samariumsuperoxyd, Sm_4O_9, wird durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak zu Samariumnitratlösung als gelatinöser Niederschlag erhalten, der beim Trocknen nur wenig Sauerstoff verliert.

Samariumsulfid entsteht weder auf nassem Wege, noch durch Erhitzen des Oxyds im Schwefelwasserstoffstrome oder Schwefelkohlenstoffdampf (CLEVE).

Samariumchlorid, $Sm_2Cl_6 + 12H_2O$, wird durch Abdampfen der wässrigen Lösung in Form grosser, zerfliesslicher Krystalle von gelber Farbe erhalten, welche das Vol.-Gew. 1·383 besitzen [CLEVE (5)].

Samariumoxychlorid, $Sm_2O_2Cl_2$, entsteht, wenn Samariumoxyd im Chlorstrom erhitzt wird, wobei die Masse ins Glühen geräth. Es ist ein weisses, sehr hygroskopisches Pulver vom Vol.-Gew. 7·017.

Samarium-Goldchlorid, $Sm_2Cl_6 \cdot 2AuCl_3 + 20H_2O$, entsteht durch Einwirkung beider Chloride auf einander. Es bildet grosse, rhombische, gelbe Tafeln, welche leicht löslich und hygroskopisch sind.

Samarium-Platinchlorid, $Sm_2Cl_6 \cdot 2PtCl_4 + 21H_2O$, bildet grosse, prismatische, zerfliessliche Krystalle von gelber Farbe und dem Vol.-Gew. 2·712.

Samariumbromid, $Sm_2Br_6 + 12H_2O$, scheidet sich beim Verdunsten der Lösung des Hydroxyds in Bromwasserstoffsäure bis zur Syrupconsistenz in topasgelben, gypsähnlichen, höchst zerfliesslichen Krystallen aus; Vol.-Gew. 2·971. Beim Erhitzen verliert es etwas Bromwasserstoff. Beim Behandeln der erhitzten Masse mit Wasser bleiben glimmerglänzende Krystalle zurück, wahrscheinlich ein Oxybromid.

Samarium-Goldbromid, $Sm_2Br_6 \cdot 2AuBr_3 + 20H_2O$, bildet grosse, zerfliessliche, rhombische Tafeln von brauner, fast schwarzer Farbe und dem Vol.-Gew. 3·390.

Samariumflorid, $Sm_2Fl_6 + H_2O$, wird auf Zusatz von Flusssäure zu Samariumlösungen als weisser, durchscheinender, voluminöser Niederschlag gefällt.

Samariumnitrat, $Sm_2(NO_3)_6 + 12H_2O$, krystallisirt aus der Lösung des Hydroxyds in Salpetersäure in flachen, topasgelben Nadeln vom Vol.-Gew. 2·375 bei 20°.

Samariumjodat, $Sm_2(JO_3)_3 + 12H_2O$, fällt auf Zusatz von Kaliumjodat zu Samariumoxydlösungen als amorpher, voluminöser, weisser Niederschlag. Beim Trocknen auf 100° entweichen 8 Mol. Krystallwasser.

Samariumperjodat, $Sm_2O_2 \cdot (JO_4)_2 + 8H_2O$, wird durch Ueberjodsäure aus Samariumlösungen als weisslicher Niederschlag ausgeschieden, der alsbald in kleine, hellgelbliche Prismen übergeht. Vol.-Gew. 3·793 bei 21·3°.

Samariumsulfit, $Sm_2(SO_3)_3 + 3H_2O$, entsteht durch Erhitzen vom Samariumoxyd mit concentrirter, wässriger, schwefliger Säure und bildet ein weisses, amorphes Pulver.

Samariumsulfat, $Sm_2(SO_4)_3 + 8H_2O$, wird durch Alkalisulfat aus Samariumlösungen gefällt. Es bildet kleine, topasgelbe Krystalle, die in Wasser schwer löslich sind und in höherer Temperatur ihr Krystallwasser verlieren. Volum-Gewicht des krystallinischen Salzes 2·930 bei 18·3°, des wasserfreien Salzes 3·898.

Samarium-Ammoniumsulfat, $Sm_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$, gut ausgebildete, wasserlösliche Krystalle vom Vol.-Gew. 3·675, wasserfrei 3·191.

Samarium-Kaliumsulfat, $2Sm_2(SO_4)_3 \cdot 9K_2SO_4 + 3H_2O$, weisses, in Wasser schwer lösliches Pulver.

Samarium-Natriumsulfat, $Sm_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 + 2H_2O$, scheidet sich aus den gemischten Lösungen beider Sulfate in kleinen, undeutlichen Krystallen aus.

Samariumthiosulfat wird auf Zusatz von Bariumthiosulfat zu einer Samariumsalzlösung und Eindampfen bis zur Syrupsdicke in langen, dünnen Nadeln erhalten.

Samariumselenit. Das basische Salz, $2Sm_2(SeO_3)_3 \cdot Sm_2O \cdot (SeO_3)_2 + 7H_2O$, entsteht beim Fällen von Samariumsulfatlösung mit überschüssigem Natriumselenit als gallertartiger Niederschlag.

Das saure Salz, $Sm_2(SeO_3)_3 \cdot SeO_2 + 5H_2O$, fällt auf Zusatz von überschüssiger, seleniger Säure zu Samariumacetatlösung als schwerer, krystallinischer Niederschlag.

Samariumselenat, $Sm_2(SeO_3)_4 + 8H_2O$, scheidet sich aus der concentrirten Lösung in kleinen, schwefelgelben Krystallen aus, welche bei 13° das Vol.-Gewicht 3·327 haben.

Das Hydrat $Sm_2(SeO_4)_3 + 12H_2O$, krystallisirt bei Temperaturen unterhalb 10° in gelben, glänzenden Prismen aus, welche an der Luft rasch verwittern und bei 10° das Vol.-Gew. 3·01 haben.

Das wasserfreie Selenat, $Sm_2(SO_4)_3$, entsteht durch Erhitzen der vorigen Salze. Es hat das Vol.-Gew. 4·077 bei 10°.

Samarium-Kaliumselenat, $Sm_2(SeO_4)_3 \cdot K_2SeO_4 + 6H_2O$, leicht lösliches Salz, welches kleine, topasgelbe Krystallaggregate bildet. Vol.-Gew. 3·553 bei 14°. Das wasserfreie Salz hat das Vol.-Gew. 4·113 bei 10°.

Samarium-Ammoniumselenat, $Sm_2(SeO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SeO_4 + 6H_2O$, gleicht dem vorigen Salze. Vol.-Gew. 3·263 bei 15°, wasserfrei 3·805 bei 14°.

Samariumcarbonat, $Sm_2(CO_3)_3 + 3H_2O$, entsteht, wenn frisch gefälltes Samariumhydroxyd mit Kohlensäure behandelt wird. Es bildet ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver.

Samarium-Kaliumcarbonat, $Sm_2(CO_3)_3 \cdot K_2CO_3 + 12H_2O$, fällt auf Zusatz von Kaliumdicarbonat zu Samariumnitratlösung als voluminöser, gallertartiger Niederschlag, der sich bei vorhandenem Ueberschuss des Fällungsmittels in dünne, glänzende Krystalle verwandelt.

Samarium-Natriumcarbonat, $Sm_2(SO_3)_3 \cdot Na_2CO_3 + 16H_2O$, wird analog dem vorigen Salz als voluminöser Niederschlag gefällt, der bald in ein gelblichweisses Krystallpulver übergeht.

Samarium-Ammoniumcarbonat, $Sm_2(CO_3)_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 + 4H_2O$. Der voluminöse Niederschlag verwandelt sich bei überschüssigem Ammoncarbonat in ein schweres Krystallpulver.

Samariumborat, $SmBO_3$. Schmelzender Borax löst bei Weissgluth leicht Samariumoxyd auf. Bei völliger Sättigung mit letzterem scheiden sich aus dem topasfarbigen Glase dünne, glimmerartige Blättchen aus, die man durch Behandlung der Schmelze mit verdünnter Salzsäure isoliren kann. Die Krystalle haben das Vol.-Gew. 6·048 bei 16·4°; sie lösen sich in heisser Salzsäure.

Samarium-Kaliumchromat, $Sm_2(CrO_4)_3 \cdot K_2CrO_4 + 6H_2O$, wird durch Fällen mit neutralem Kaliumchromat als schwerer, gelber Niederschlag erhalten.

Samariummolybdat, $Sm_2(MoO_4)_3$. Auf Zusatz von Ammoniummolybdat zu Samariumnitratlösung erfolgt ein weisser, allmählich in ein schweres, körniges Pulver übergehender Niederschlag. In Krystallform erhält man das Molybdat auf trockenem Wege durch Glühen einer Mischung berechneter Mengen von Samariumoxalat und Molybdänsäure unter Zusatz von Kochsalz. Bei Behandlung der abgekühlten Schmelze mit Wasser bleiben violette, glänzende Krystalle des neutralen Molybdats und feine, mikroskopische Nadeln eines Doppelsalzes derselben mit Natriummolybdat neben einer geringen Menge von Krystallblättchen zurück. Durch Schlämmen können die Körper von einander getrennt werden. Das neutrale Molybdat bildet stark glänzende, rhombische Oktaëder, deren violette Farbe durch reducirte Molybdänsäure verursacht wird. Vol.-Gew. etwa 5·95.

Samarium-Natriummolybdat, $Sm_2(MoO_4)_3 \cdot Na_2MoO_4$, bildet eine voluminöse Masse kleiner Nadeln, deren violette Farbe bei gelindem Erhitzen an der Luft verschwindet. Vol.-Gew. 5·265 bei 18°.

Samariumphosphat, $Sm_2(PO_4)_2$. Samariumoxyd löst sich in schmelzendem Natriummetaphosphat leicht auf. Beim Erkalten scheiden sich aus dem topasfarbigen Glase kleine Krystalle aus, die beim Behandeln der Schmelze mit Wasser als schweres, weisses Pulver zurückbleiben. Dieselben sind selbst in kochender Salpetersäure kaum löslich. Vol.-Gew. 5·828 bei 17·5°. Auf Zusatz von Natriumphosphat zu einer Samariumlösung scheidet sich ein weisser, amorpher Niederschlag aus, der sich schwierig auswaschen lässt und die Zusammensetzung $SmPO_4 + 2H_2O$ zu haben scheint.

Samariumpyrophosphat, $Sm_2(HP_2O_7)_3 + 7H_2O$, entsteht beim Auflösen von Samariumhydroxyd in wässriger Pyrophosphorsäure und bildet kleine, körnige Krystalle.

Samariummetaphosphat, $Sm_2O_3 \cdot 5P_2O_5$, entsteht beim Eintragen von wasserfreiem Samariumsulfat in geschmolzene Metaphosphorsäure unter Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen. Bei Behandlung der erkalteten Schmelze mit Wasser bleibt das Salz als gelblichweisses Krystallpulver zurück. Dasselbe ist in heisser Salzsäure unlöslich. Vol.-Gew. 1·487 bei 28·8°.

Analytisches Verhalten.

In den Lösungen der Samariumsalze bringt Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervor, Schwefelammonium fällt Hxdroxyd, ebenso Alkalien. Durch Alkalicarbonate werden gallertartige, voluminöse Niederschläge gefällt, die bald nach der Fällung sich im Ueberschuss lösen, worauf nach einiger Zeit wenig lösliche Doppelcarbonate sich aus der Lösung ausscheiden. Kaliumsulfat giebt in nicht zu verdünnten Lösungen einen weissen Niederschlag, der in einer gesättigten Kaliumsulfatlösung sehr wenig löslich ist. Oxalsäure giebt einen voluminösen, weissen Niederschlag, der bald pulvrig und krystallinisch wird. Oxalsaure Alkalien geben weisse, amorphe Niederschläge von Doppeloxalaten. Natriumacetat und Natriumthiosulfat fällen auch bei Siedehitze nicht.

Ferrocyankalium giebt einen gelben, amorphen Niederschlag des Ferrocyanids, Weinsäure einen weissen, volumiösen Niederschlag, der sich in Ammoniak löst und bei Erhitzen der Lösung wieder ausfällt. Ameisensaures Ammonium giebt in concentrirten Lösungen weisses, wenig lösliches Formiat. Die Borax- und Phosphorsalzperlen sind farblos. R. BIEDERMANN.

Samen,*) thierischer (Sperma), ist das Secret der männlichen Geschlechtsdrüsen (Hoden), welches sich in einem besonderen Receptaculum *(Vas deferens)* ansammelt. Häufig versteht man darunter aber auch die beim Begattungsakt entleerte Flüssigkeit, obwohl die letztere ausser dem Secret der eigentlichen Geschlechtsdrüsen auch noch das Secret einiger accessorischen Drüsen, namentlich der Prostata und der COWPER'schen Drüsen und zwar oft in erheblicher Menge enthält. In den Beschreibungen der Autoren fehlt nicht selten die Angabe, ob von dem einen oder anderen Secret die Rede ist. Zum Theil sind die qualitativen Untersuchungen über die Bestandtheile des Sperma auch an der durch Ausdrücken der Testikel erhaltenen Flüssigkeit angestellt.

Der Inhalt des *Vas deferens* stellt eine schleimige, klebrige, weisslich-trübe Flüssigkeit dar, der entleerte Samen besitzt ausserdem auch einen eigenthümlichen Geruch und zeigt ferner die Besonderheit, dass er einige Zeit nach der Entleerung gallertig, dann wieder dünnflüssig wird. Die Ursache dieser Erscheinung ist nicht bekannt. Beide Flüssigkeiten sind keine reinen Lösungen, sondern enthalten reichlich Formelemente, vor allem die Spermatozoën oder Samenfäden, welche in der Regel einen wesentlichen Theil des Trockenrückstandes ausmachen. Daneben finden sich sogen. Samenzellen, welche als unreife Formen der Spermatozoën aufzufassen sind und im entleerten Samen noch verschiedene Epithelien, an Menge jedoch sehr zurücktretend.

Bei der Beschreibung der Zusammensetzung des Spermas muss man zwischen den Spermatozoën und der sie umgebenden Flüssigkeit unterscheiden, ebenso wie dieses beim Blut hinsichtlich der Blutzellen und des Plasmas erforderlich ist, vorher seien indessen die Angaben angeführt, welche sich auf das gesammte Sperma beziehen.

Das Sperma ist sehr reich an Phosphor. Schon FOURCROY und VAUQUELIN (2) geben an, dass man aus dem Karpfensperma direkt Phosphor abdestilliren könne. GOBLEY (3) zeigte dann durch die Isolirung von Glycerinphosphorsäure aus demselben Material, dass ein grosser Theil dieses Phosphors organischer Natur sei. MIESCHER (4), welchem wir die ausführlichsten Untersuchungen über das Sperma verdanken, erhielt aus dem Sperma des Lachses beim Verbrennen mit Soda und Salpeter 11·31 § P_2O_5, bezogen auf die Trockensubstanz. Davon ist nur ein kleiner

*) 1) Die Lehrbücher der physiolog. Chemie von GORUP-BESANEZ, 3. Aufl., pag. 400. KÜHNE, pag. 555; HAMMARSTEN, pag. 238; ferner HOPPE-SEYLER, Physiolog. Chemie, pag. 770 und die Lehrbücher der Physiologie. 2) GMELIN, Handbuch der Chem. VIII, pag. 277. 3) Ebendas., pag. 278. 4) MIESCHER, Nachr. der naturf. Ges. zu Basel 1874, 6, pag. 138. 5) Ph. SCHREINER, Ann. d. Chem. 194, pag. 68. 6) A. BÖTTCHER, VIRCHOW's Arch. 32, pag. 525. 7) A. LADENBURG und J. ABEL, Ber. 21, pag. 758. 8) C. MAJERT und C. SCHMIDT, Ber. 24, pag. 241. 9) J. KUNZ, Monatsh. f. Chem. 9, pag. 361. 10) A. POEHL, Ber. 24, pag. 359. — Petersburger med. Wochenschr. 1890. S. A. — Berlin. klin. Wochenschr. 1891, No. 39. 11) P. FÜRBRINGER, Zeitschr. f. klin. Med. 3, pag. 287. 12) C. POSNER, Berl. klin. Wochenschrift 1888, No. 21. 13) KÖLLIKER, Nachr. der phys.-med. Gesch. zu Würzburg VI. (1858). 14) J. PICCARD, Ber. der chem. Gesch. VII, pag. 1714. 15) SCHINDLER, Zeitschr. f. physisch. Chem. 13, pag. 436. 16) A. KOSSEL, Centralbl. d. med. Wissensch. 1889, pag. 593.

Theil auf die phosphorsauren Salze zu beziehen, nach MIESCHER 0·45 %, der Rest auf Lecithin und Nuclein. Die präformirte Phosphorsäure ist grösstentheils an Kalium gebunden.

Als charakteristischer Bestandtheil des Spermas wird eine von SCHREINER (5) isolirte Base angesehen, welche man in neuerer Zeit vielfach mit dem Namen Spermin belegt hat. Nachdem A. BÖTTCHER (6) schon 1865 beobachtet hatte, dass sich im menschlichen Samen bei langsamem Eintrocknen mikroskopische Krystalle — langgezogenene Octaëder — bilden, deren chemische Natur BÖTTCHER nicht feststellen konnte, gelang es SCHREINER, dieselben rein darzustellen.

Zur Darstellung wurde frisches Sperma zur Coagulation der eiweissartigen Körper mit Alkohol gekocht, nach dem Erkalten und mehrstündigem Stehen der Alkohol abfiltrirt und der Inhalt des Filters bei 100° getrocknet. Als darauf die trockne Substanz fein zerrieben und mit warmem Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt waren, extrahirt wurde, gingen von den eiweissartigen Verbindungen des Sperma nur Spuren in Lösung, während die krystallisationsfähige Substanz sich so gut wie vollständig löste und beim Eindampfen des ammoniakalisches Extractes in ihren eigenthümlichen Formen krystallisirt erhalten werden konnte. Bei einem quantitativen Versuch wurden nach dieser Methode nicht weniger als 5·24 % dieser Krystalle in der Trockensubstanz des Spermas gefunden.

Die so dargestellten Krystalle erwiesen sich unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Kochsalzlösung, leicht löslich in verdünnten Säuren, sowie in Alkalien, auch Ammoniak. Die Lösungen enthielten Phosphorsäure. Beim Erhitzen hinterliessen die Krystalle schwer verbrennliche Kohle und schliesslich Phosphorsäure. Durch Behandlung mit Barythydrat konnte die freie Base als zäher Syrup von stark alkalischer Reaction, der am Rande unvollständig krystallisirt, dargestellt werden. Bei Zusatz von Phosphorsäure oder Ammonphosphat bildete sich augenblicklich das phosphorsaure Salz in den charakteristischen mikroskopischen Formen. Aus der Analyse des salzsauren Salzes ergab sich die Zusammensetzung der Base zu C_2H_5N. — Bemerkenswerth ist noch die Beobachtung von SCHREINER, dass das Goldsalz der Base, mit Magnesium behandelt, intensiven Spermageruch gab.

Als identisch mit dem aus dem Sperma isolirten phosphorsauren Salz der Base, C_2H_5N, betrachtet SCHREINER die sogen. CHARCOT'schen Krystalle, welche sich besonders im Blut und in den Organen bei Leukämie, sowie gewissen Erkrankungen im Bronchialsecret, oder auch sonst in Leichentheilen finden.

Das von LADENBURG und ABEL (7) durch Erhitzen des salzsauren Aethylendiamin dargestellte Aethylenimin, $(C_2H_4NH)_2$ (Piperazin), welches sie als dem Spermin ausserordentlich nahe stehend erkannten, soll nach MAJERT und C. SCHMIDT (8) damit nicht identisch sein. Dagegen scheint identisch damit zu sein eine von J. KUNZ (9) in Kulturen von Cholerabacillen gefundene Base, deren Platinsalz die Zusammensetzung $(C_2H_5N)_2H_2PtCl_6$ hat und die mit Lauge Spermageruch entwickelt.

In neuester Zeit hat POEHL (10) bei Verarbeitung grosser Mengen von Rinderhoden die SCHREINER'schen Krystalle wiedererhalten und sie durch ihre Krystallformen, sowie durch die Reactionen, ganz besonders durch den eigenthümlichen Spermageruch, welcher auftritt, wenn man das Goldsalz der Base mit Magnesium behandelt, identificirt. Die Analysen des von ihm dargestellten Platin- und Goldsalzes führten jedoch nicht zu der Formel von SCHREINER, sondern mit Wahrscheinlichkeit zu der Formel $C_{10}H_{26}N_4$. Dem »Spermin« wird eine specifische

Wirkung auf das Nervensystem zugeschrieben, welche in neuerer Zeit zu Heilzwecken verwerthet ist.

In Bezug auf die Herstammung der Spermakrystalle ist FÜRBRINGER (11) zu sehr auffälligen Ergebnissen gelangt. FÜRBRINGER erhielt die Krystalle aus dem eigentlichen Sperma (Samenblaseninhalt) von Leichen nur ausnahmsweise, aus dem Prostatasaft von Leichen fast immer; aus dem Prostatasaft im Leben nicht, wohl aber nach Zusatz einer Spur Phosphorsäure oder Ammonphosphat. Ebenso zeigte dieser den charakteristischen Spermageruch. Somit würde die SCHREINER-sche Base, das Spermin, garnicht dem eigentlichen Sperma angehören, sondern der Prostatadrüsen. Was im Uebrigen die Zusammensetzung des Sperma betrifft, sind als Bestandtheile desselben ermittelt:

Eiweisskörper und zwar Serumalbumin und Alkalialbuminat. — Propepton (Albumosen) POSNER (12). — Nucleïn. — Xanthinkörper. — Lecithin. — Cholesterin. — Fette. — Anorganische Salze, vorwiegend Alkalien, an Chlor, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kohlensäure gebunden. — Den von einigen Autoren angegebenen hohen Gehalt an Erdphosphaten konnte MIESCHER nicht bestätigen. Ferner findet sich nach MIESCHER im Lachssperma eine specifische Base, das Protamin. — Cerebrin ist wiederholt im Sperma gesucht, jedoch nicht gefunden.

Bezüglich der quantitativen Zusammensetzung des Sperma ist wenig Sicheres bekannt. KÖLLIKER (13) fand im Sperma des Stieres 15·265 und 14·702 %, des Pferdes 16·449 %, des Frosches 12·88 % organische Substanz; im Sperma des Karpfens 24·11 % feste Substanz, im Sperma des Stieres 2·6 % Salze, in dem des Pferdes 1·6 %.

Die angegebenen Bestandtheile des Spermas vertheilen sich auf die körperlichen Elemente, die Spermatozoën und die zwischen diesen befindliche Flüssigkeit. Die letztere, die man nach Analogie des Blutes das Plasma nennen kann, lässt sich durch geeignete Filter frei von körperlichen Elementen erhalten. Sie stellt eine serumartige Flüssigkeit dar von neutraler Reaction, enthält Serumalbumin und Alkalialbuminat. Sonst ist über ihre Zusammensetzung nichts bekannt, zweifellos gehört ihr auch das Propepton, das Spermin (letzteres nach FÜRBRINGER nur im entleerten Sperma), sowie der grösste Theil der anorganischen Salze an.

Die körperlichen Elemente, die Spermatozoën, zeigen im Sperma, direkt mikroskopisch untersucht, lebhafte Eigenbewegungen, welche, wenn man das Präparat vor dem Eintrocknen schützt, stundenlang, selbst tagelang anhalten, und wenn sie im Erlöschen sind, durch $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ proc. Lösungen von Natriumcarbonat oder Natriumhydrat wieder angefacht werden können. Säuren, starke Alkalien, Ammoniak, Alkohol, Aether heben die Bewegungen definitiv auf. Dieselben sind analog den Bewegungen der Flimmerzellen.

Zur Isolirung der Spermatozoën empfiehlt MIESCHER (4), die Hoden des Lachses in Tüllbeuteln zu zerdrücken, mit Wasser auszuschwemmen und die trübe Flüssigkeit mit Essigsäure schwach anzusäuern. Die Spermatozoën setzen sich dann als dichter, pulvriger Niederschlag ab.

Die Spermatozoën zeigen grosse Resistenz gegen chemische Agentien: sie lösen sich nicht vollständig in concentrirter Salpetersäure, Essigsäure, siedendheisser Sodalösung, dagegen in siedender Natronlauge. Durch 10—15 proc. Lösung von Chlornatrium oder Kaliumnitrat werden die Spermatozoën in eine formlose Gallertmasse umgewandelt. Die Spermatozoën widerstehen der Fäulniss lange Zeit. Nach dem Eintrocknen zeigen sie sich mikroskopisch noch gut

erkennbar, wenn man sie mit 1 proc. Lösung von Chlornatrium aufweicht. Hierauf beruht die forensisch wichtige Erkennung von auf Wäsche eingetrockneten Spermaflecken.

An heissen Alkohol geben die Spermatozoën (des Rindes) ein stark phosphorhaltiges Fett ab. Dasselbe besteht zu mehr als der Hälfte aus Lecithin. Behandelt man die entfetteten Spermatozoën mit künstlichem Magensaft, so löst sich der Schwanz der Spermatozoën auf, während der Kopf hartnäckig widersteht. Der Verdauungsrückstand löst sich in verdünnter Natronlauge, auf Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung fällt Nucleïn mit 7·19§ Phosphorgehalt und 16·4§ N-Gehalt aus. In der sauren Flüssigkeit findet sich ein Eiweisskörper gelöst. Nach MIESCHER bildet das Nucleïn die Hülle des Kopfes der Spermatozoën, Eiweisskörper den Inhalt. Ausserdem fand MIESCHER im Sperma des Rindes noch einen 4§ Schwefel enthaltenden Körper, über den nichts Näheres festgestellt ist.

Besondere Verhältnisse zeigt das von MIESCHER in ausführlicher Weise untersuchte Lachssperma. Die überwiegende Hauptmasse der mit heissem Alkohol erschöpften Spermatozoën desselben ist nach MIESCHER eine unlösliche salzartige Verbindung einer specifischen Base, des Protamin's, mit einem phosphorreichen Nucleïnkörper, welcher dabei die Rolle der Säure spielt. Doch sind auch noch andere der Eiweissgruppe angehörende Substanzen vorhanden.

1. Zur Darstellung des Protamins extrahirt man die entfetteten Spermatozoën mit verdünnter Salzsäure (1—2§ HCl) und versetzt nach Abstumpfung des Säureüberschusses mit Platinchlorid. Nach mehrwöchentlichem Stehen wird der schön gelbe, anfangs harzige Niederschlag körnig krystallinisch. Durch Zersetzen desselben, in Wasser suspendirt, mit H_2S erhält man das salzsaure Protamin, welches durch mehrmalige Fällung mit Platinchlorid gereinigt wird. Nach PICCARD (14) ist es zweckmässig, mehrmals je 6 Stunden mit 1 proc. Salzsäure in der Kälte stehen zu lassen und nur die beiden ersten Auszüge, welche frei von Xanthinkörpern sind, zu verwenden; die späteren sind wegen ihres Xanthinkörpergehaltes für die Darstellung von Protamin nicht geeignet. Statt dessen kann man auch die entfetteten Spermatozoën mit sehr verdünnter Salpetersäure extrahiren und den Auszug mit Quecksilbernitrat (wohl Mercurinitrat, Vf.) fällen. Weder das salzsaure noch das salpetersaure Salz sind nach PICCARD krystallisirbar, die gegentheiligen Angaben von MIESCHER beruhen nach PICCARD auf der Verunreinigung des MIESCHER'schen Protamins mit Xanthinkörpern. — MIESCHER fand für sein Protamin die Formel $C_9H_{21}N_5O_2$, PICCARD's Analysen führten dagegen zu der Formel $C_{16}H_{32}N_9O_4$.

2. Das Nucleïn erhielt MIESCHER aus dem bei der Extraction mit Salzsäure gebliebenen Rückstand. Derselbe wird in 0·5 proc. Salzsäure aufgeschwemmt, dann Natronlauge in mässigem Ueberschuss hinzugefügt, und das Filtrat durch Zusatz einer eben ausreichenden Quantität Salzsäure und des halben Volumen Alkohol gefällt. Die so gewonnene Substanz ist durchaus frei von Eiweiss und färbt sich nicht beim Erwärmen mit MILLON'schem Reagens, dagegen enthält der in kalter Natronlauge unlösliche Antheil, der als gallertige Masse auf dem Filter bleibt, beträchtliche Mengen von Eiweisskörpern neben ungelöst gebliebenen Nucleïn. Nach der mikroskopischen Untersuchung nimmt MIESCHER an, dass die Eiweisskörper dem Inhalt der Spermatozoënköpfe angehören, während die Hülle ausser Lecithin etc. nur aus einer Verbindung von Nucleïn mit Protamin bestehe.

Dem Nucleïn der Spermatozoën giebt MIESCHER die Formel $C_{29}H_{49}N_9P_3O_{22}$. Vergl. hierüber den Artikel Nucleïn in Bd. VIII dieses Handwörterbuches, pag. 275.

Als mittlere Zusammensetzung der reinen Spermatozoën des Lachses giebt MIESCHER an:

Nucleïn	48·68
Protamin	26·76
Eiweissstoffe	10·32
Lecithin	7·47
Cholesterin	2·24
Fette	4·53
	100·00

Was die von PICCARD in den salzsauren Auszügen gefundenen Xanthinkörper betrifft, so fand PICCARD im Lachssperma Hypoxanthin und Guanin neben sehr wenig Xanthin. Die Quantität schätzt PICCARD im reifen Samen auf 6—8$ der Trockensubstanz. — Die Beschaffenheit und Quantität der Xanthinkörper sind genauer untersucht von SCHINDLER (15). In der Trockensubstanz des Hodens vom Stier fand SCHINDLER 0·278$ Hypoxanthin, 0·178 Guanin, 0·233 Xanthin, kein Adenin (ein zweiter Versuch gab fast ganz dasselbe Resultat), in dem Sperma des Karpfens 2·278 Adenin, 0·309 Hypoxanthin, 0·36 Xanthin, kein Guanin.

Die Xanthinkörper sind in den Spermatozoën nicht präformirt, sondern stammen ausschliesslich aus der Zersetzung des Nucleïns [KOSSEL (16)]. Dieses geht übrigens auch schon aus der Angabe von PICCARD hervor, dass nur die späteren Auszüge Xanthinkörper enthalten. E. SALKOWSKI.

Sauerstoff.*) Geschichtliches. Trotz der allgemeinen Verbreitung des Sauerstoffs, und obgleich seine Eigenschaften keineswegs sehr occulter Art sind, hat es lange Zeit gedauert, bis man diesen Körper als ein chemisches Element erkannte. Die alten Philosophen sahen die auffallendste Erscheinung, in welcher die chemische Affinität des Sauerstoffs zu Tage tritt, die Verbrennung, das Feuer als einen Stoff an, und diese Lehre blieb viele Jahrhunderte hindurch anerkannt. Um so weniger hatte man Veranlassung, dieselbe zu prüfen, als die Wissenschaft der Chemie nicht um ihrer selbst willen gefördert wurde, sondern in der Form der Alchemie und Jatrochemie nur als Hilfsmittel zur Erreichung anderer Zwecke

*) 1) PRIESTLEY, Experiments and observations on different kind of airs. London 1775—1779; Experiments and observations relating to varions branches of natural philosophy. London 1779. 2) SCHEELE, Abhandlungen von der Luft und dem Feuer. Upsala und Leipzig 1777. Neue Bemerkungen in CRELL's Chemische Annalen 1785, pag. 2, 229, 291. 3) LAVOISIER, Journ. de physique, Dezemb.-Heft 1874. 4) BAYEN, Journ. de physique 1774. 5) Oeuvres de LAVOISIER, publiés par M. DUMAS, Paris. — Opuscules physiques et chimiques, Paris 1774. — Nouvelles recherches sur l'existence d'un fluide elastique. Paris 1775. — Traité élémentaire de chimie, présenté dans un ordre nouveau et d'après les decouvertes modernes, 2 vol. Paris 1789. — GUYTON DE MORVEAU, LAVOISIER, BERTHOLLET und FOURCROY, Méthode de nomenclature chimique, Paris 1787. 6) H. STE. CLAIRE-DEVILLE und DEBRAY, Compt. rend. 51, pag. 822; Ann. chim. phys. (3) 61, pag. 114; DINGL. pol. Journ. 159, pag. 50, 162, 120. 7) JUNGFLEISCH, Bull. soc. chim. (1871) 15, pag. 6. 8) DINGLER, DINGL. pol. Journ. 26, pag. 234. 9) Cl. WINKLER, Journ. prakt. Chem. 98, pag. 340. 10) ROBINS, Jahresber. d. Chem. 1864, pag. 118. 11) BÖTTGER, Journ. prakt. Chem. 107, pag. 48. 12) NEUMANN, Ber. chem. Ges. (1887) 20, pag. 1584. 13) KASSNER, D. Pat. No. 56985; BIEDERMANN's Techn. chem. Jahrb. 13, pag. 99. 14) BOUSSINGAULT, Compt. rend. 32, pag. 261, 821; DINGL. pol. Journ. 120, pag. 120, 416. 15) GONDOLO, Compt. rend. 66, pag. 488. 16) BOUSSINGAULT, Ann. chim. phys. (5) 19, pag. 464 (1880). 17) BIEDERMANN's Techn. chem. Jahrb. 8, pag. 101, 132. 18) THORNE, Journ. Soc. chem. Ind. 1889, pag. 82; BIEDERM. Techn. chem. Jahrb. 11, pag. 120. 19) TESSIÉ DU MOTAY, Instit. 1868, pag. 48;

dienen sollte. Als aber am Ende des 17. Jahrhunderts von STAHL (in »*Zymotechnia fundamentalis*«, Halle 1697) und BECHER wirklich eine umfassende chemische Theorie aufgestellt wurde, welche in scharfsinniger Weise viele chemische Thatsachen und namentlich die Verbrennungserscheinungen erklärte, da erwies sich diese als das grösste Hinderniss zur Entdeckung und Erforschung des Sauerstoffs, weil sie gerade die Verbrennung in einer Weise erklärte, welcher die Annahme der Verbindung des brennenden Körpers mit einem Gase, also die Theilnahme des Sauerstoffs an diesem Vorgang, schnurstracks entgegengesetzt war. Die Phlogistontheorie gab über alle hierher gehörigen Erscheinungen so gut Rechenschaft und hatte den Geist der Chemiker so gefesselt, dass vereinzelte Beobachtungen über die Isolirung und Natur des Sauerstoffs unbeachtet blieben, bis LAVOISIER das Gebäude der Phlogistontheorie zerstörte.

Die erste von den älteren Beobachtungen über Sauerstoff rührt von ECK VON SULZBACH her. Er fand im Jahre 1489, dass die Metalle bei der Calcination an Gewicht zunehmen, indem er mit Quecksilber und mit amalgamirtem Silber operirte. Diese Gewichtsvermehrung rührt daher, sagte er, dass ein Spiritus (d. i. ein Gas) sich mit dem Körper des Metalls vereinigt. Dies wird dadurch bewiesen, fährt er fort, dass der künstliche Zinnober (d. i. rothes Quecksilberoxyd), wenn man denselben der Destillation unterwirft, einen Spiritus entwickelt (*Clavis philosophorum* im *Theatrum Chymicum* IV, pag. 1141). Dieser Spiritus ist nichts anderes als Sauerstoff gewesen, aber die Beobachtung wurde nicht weiter verfolgt, und die Entdeckung fand keine Beachtung.

Später, um 1630, lenkte JEAN REY, ein Arzt im Périgord, von neuem die Aufmerksamkeit auf die Gewichtszunahme der Metalle bei der Calcination. Er erklärte dieselbe durch Vereinigung oder Vermischung der Metalle mit der Luft, von der er, noch vor TORRICELLI und PASCAL, bewies, dass sie Gewicht besitze. »*L'air se mêle avecque la chaux — à ce aidant l'agitation fréquente — et s'attache à ses plus menues parties; non autrement que l'eau appesantit le sable, que vous jettez dans icelle pour l'amoitir et adhérer au moindre de ses grains*« (in: *Essays sur la recherche de la cause pour laquelle l'estain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine;* Paris 1630). Da aber Autoritäten, wie R. BOYLE, die Gewichtsvermehrung der geglühten Metalle durch Aufnahme von Russtheilchen aus der

DINGL. pol. Journ. 196, pag. 230; POURGEL, Mémoires de la Soc. des Ingen. civ., Paris 1873. 20) KASSNER, Chem. Ind. 1890, pag. 104, 120; Techn. chem. Jahrb. 13, pag. 96. 21) MALLET, DINGL. pol. Journ. 199, pag. 113. 22) Techn. chem. Jahrb. 1883, pag. 418. 23) GRAHAM, Roy. Soc. Proceed. 15, pag. 223; Compt. rend. 63, pag. 471. 24) MARGIS, Engl. Pat. 18981/1881; BIEDERM. Techn. chem. Jahrb. 1883, pag. 417. 25) MONTAGNON und DE LAIRE, Bull. soc. chim. (1869) 11, pag. 261. 26) REGNAULT, Compt. rend. 20, pag. 975. 27) JOLLY, WIEDEM. Ann. Phys. Chem. (1878) 6, pag. 528. 28) BUNSEN, Ann. 93, pag. 24. 29) CARIUS, Ann. 94, pag. 129. 30) CAILLETET, Compt. rend. 85, pag. 1213. 31) R. PICTET, Compt. rend. 86, pag. 37. 32) CAILLETET, Ann. chim. phys. (5) 15, pag. 132 (1878). 33) PICTET, Ann. chim. phys. (5) 13, pag. 145 (1878). 34) OFFRET, Ann. chim. phys. (5) 19, pag. 271. 35) S. v. WROBLEWSKY, Compt. rend. 97, pag. 166; 102, pag. 1010. 36) CAILLETET und HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 92, pag. 901, 1086. 37) OLSZEWSKI, Monatsh. Chem. 5, pag. 124. 38) OLSZEWSKI, WIEDEM. Ann. Phys. Chem. 31, pag. 58. 39) ANDREWS, Ann. 123, pag. 270; 124, pag. 360. 40) NATTERER, Wien. Akad. Ber. 12, pag. 199. 41) S. v. WROBLEWSKI und K. OLSZEWSKI, Compt rend. 96, pag. 1140; 97, pag. 166, 309, 1553; 101, pag. 160; 102, pag. 1010; WIEDEM. Ann. Phys. Chem. 20, pag. 343; OLSZEWSKI, Compt. rend. 100, pag. 350. 42) DUMAS, Ann. chim. phys. 1878, 14, pag. 239. 43) F. LEBLANC, Ann. chim. phys. 1846, 16, pag. 480. 44) KAYSER, Spectralanalyse, Berlin 1883, pag. 308. — H. W. VOGEL, Prakt. Spectralanalyse irdischer Stoffe,

Flamme, welche durch die Glaswand der Apparate hindurch passiren könnten, erklärten, so blieb J. REY's Beobachtung ohne die gebührende Beachtung.

Während J. REY glaubte, die Luft als solche verbinde sich mit den glühenden Metallen, erkannte JOHN MAYOW (1645—1679), dass hierbei nur ein Theil der Luft, den er *Spiritus nitro-aëreus* nannte, in Betracht komme. In seinem Werke »*Tractatus quinque medico-physici, quorum primus agit de sale nitro et spiritu nitro-aëreo; secundus de respiratione etc.*, Oxford 1674, finden wir eine Fülle von Entdeckungen. Er stellte folgende Sätze als Thatsachen hin. Die Luft besteht aus zwei Gasarten, von denen die eine activere, der *Spiritus vitalis, igneus* oder *nitro-aëreus*, hervorragend befähigt ist, die Gährung hervorzurufen. — Der *Spiritus nitro-aëreus* bildet in dem Salpeter den verbrennungsfördernden Theil, während Erde den fixen Antheil desselben bildet. — Derselbe Spiritus greift die Metalle an und erzeugt den Rost. — Der *Spiritus nitro-aëreus* ist nothwendig zur Verbrennung; eine Flamme erlöscht unter einer Glocke, nicht weil Russ entsteht, wie die Alchemisten meinten, sondern weil der *Spiritus nitro-aëreus* verzehrt wird. — In einer luftleer gemachten Glocke kann weder Kohle noch Schwefel verbrennen, weil kein *Spiritus nitro-aëreus* zugegen ist. — Dieser Spiritus ist in dem Salpeter enthalten, welcher die Verbrennung der Kohle bewirkt und Schwefel in Schwefelsäure umwandelt. — Bei der Athmung von Thieren unter einer Glocke, wie beim Brennen einer Kerze unter einer solchen steigt das Absperrwasser in die letztere, weil der *Spiritus nitro-aëreus* verzehrt wird. — Der *Spiritus nitro-aëreus* wird bei der Athmung vom Blut aufgenommen und verwandelt venöses in arterielles Blut. Dies ist die Ursache der thierischen Wärme. — Der *Spiritus nitro-aëreus* bewirkt die Gährungen.

In diesen Sätzen sind fast sämmtliche Lehren LAVOISIER's vorweg genommen; man braucht nur statt *Spiritus nitro-aëreus* das Wort Sauerstoff zu setzen. Trotz ihrer Richtigkeit fanden sie keine Anerkennung; man kannte nicht die Natur der Elemente und ihre chemische Verbindungsfähigkeit, und deshalb konnte man nicht aus den Thatsachen allgemeine Gesetze ableiten. Viel zusammenfassender und darum viel einleuchtender, als die Beobachtungen MAYOW's, war die bald darauf aufgestellte Phlogistontheorie.

G. E. STAHL (1660—1734) nahm ebenso wie sein Vorgänger und Lehrer

---

Berlin 1889, pag. 306. 45) WÜLLNER, POGG. Ann. 135, pag. 514; 137, pag. 350. 46) EGOROFF, Compt. rend. 101, pag. 1143. 47) OLSZEWSKI, Wien. Akad. Ber. 1887, Febr.-Heft. 48) DULONG, Ann. chim phys. (2) 15, pag. 386. 49) DUMAS, Ann. chim. phys. (3) 8, pag. 189: Ann. 84, pag. 211. 50) ERDMANN und MARCHAND, Journ. prakt. Chem. 26, pag. 468. 51) MAGNUS, POGG. Ann. 40, pag. 583; 66, pag. 177. 52) SCHÖNBEIN, POGG. Ann. 50 bis 78; Journ. prakt. Chem. 34 bis 105. 53) FREMY und BECQUEREL, Ann. chim. phys. (3) 35. 54) ANDREWS, Ann. 97, pag. 371. 55) L. v. BABO, Ann., 2. Supplbd., pag. 267. 56) W. SIEMENS, POGG. Ann. 102, pag. 120. 57) WILLS, Ber. 6, pag. 769 (1873). 58) HOUZEAU, Compt. rend. 74, pag. 256. 59) A. THENARD, Compt. rend. 75, pag. 118. 60) WISLICENUS, Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Berlin 1877, pag. 73. 61) KOLBE, Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. Braunschweig 1877, pag. 106. 62) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 10, pag. 75 (1877). HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS, Compt. rend. 91, pag. 115, 228; 92, pag. 80, 134. 64) HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS, Compt. rend. 61, pag. 762. 65) BIEDERMANN's Techn.-chem. Jahrb. 13, pag. 99. 66) SORET, POGG. Ann. 118, pag. 623; Compt. rend. 38, pag. 445. 67) MEIDINGER, Ann. 88, pag. 57. 68) HOUZEAU, Ann. chim. phys. (3) 62, pag. 137. 69) KINGZETT, Chem. News 25, pag. 242; Journ. Chem. Soc. (2) 12, pag. 511. 70) FUDAKOWSKI, Ber. 6, pag. 106. 71) DEHERAIN und MAQUENNE, Compt. rend. 93, pag. 895 (1881). 72) RUMINE, Ber. 5, pag. 123, LÖW, ibid. pag. 740 (1872). 73) SAINT-PIERRE, DINGL. pol. Journ. 172, pag. 221.

BECHER an, dass eine hervorragende chemische Eigenschaft, die sich in verschiedenen Körpern wiederholt, ihren Grund in dem Gehalt dieser Körper an einem und demselben bestimmten Bestandtheil hat, und dass speciell die Brennbarkeit mineralischer und dem Pflanzen- und Thierreich entstammender Körper auf einem Gehalt derselben an schwefligem, bezw. fettigem oder öligem Princip beruhe. Dass die Brennbarkeit des Schwefels einerseits und der Kohle andererseits die Folge eines beiden Körpern gemeinsamen Bestandtheils sei, glaubte STAHL experimentell bewiesen zu haben. Er schloss folgendermaassen. Beim Verbrennen von Schwefel an der Luft oder mit Salpeter entsteht ein Körper, der in reinem Zustande als Vitriolsäure (Schwefelsäure) bekannt war; folglich besteht der Schwefel aus Vitriolsäure und dem brennbaren Princip, welches bei der Verbrennung entweicht. Letzteres ist identisch mit dem in den Kohlen enthaltenen brennbaren Princip, denn aus letzterem und Vitriolsäure kann Schwefel synthetisch erzeugt werden. Um dies zu bewerkstelligen, sagt STAHL, muss man die Vitriolsäure, weil sie in höherer Temperatur flüchtig ist, an fixes Alkali gebunden anwenden. Wenn man das vitriolsaure Alkali mit Kohle glüht, so vereinigt sich das brennbare Princip der letzteren mit der Vitriolsäure zu Schwefel, und es resultirt Schwefelleber, welche identisch mit der durch Erhitzen von Schwefel und Alkali dargestellten ist, und aus welcher durch Säuren Schwefel gefällt wird. Dasselbe brennbare Princip, welches in dem Schwefel und in den Kohlen enthalten ist, findet sich auch in den Metallen vor; diese entstehen durch Vereinigung des Princips mit den Metallkalken, welche wiederum zum Vorschein kommen, wenn das brennbare Princip bei der Calcination entweicht.

Dieses in allen durch das Feuer veränderlichen Körpern enthaltene Princip nannte STAHL anfangs das verbrennliche Wesen, später Phlogiston (von φλόξ, die Flamme). Das Phlogiston wird den Sinnen wahrnehmbar im Momente, wenn es aus seinen Verbindungen in Freiheit gesetzt wird, wenn es als Feuer auftritt. Verbrennung ist nichts anderes, als der Uebergang des chemisch gebundenen Feuers in den Zustand des freien Feuers. Je mehr Phlogiston ein Körper enthält, um so leichter brennbar ist derselbe, wie Kohle, Oel, Fett, Schwefel, Phosphor. Solche Körper können leicht ihr Phlogiston an Substanzen abgeben, welche davon nichts oder wenig enthalten, z. B. an Metallkalke.

---

74) BÖTTGER, N. Repert. Pharm. 23, pag. 372. 75) PINCUS, POGG. Ann. 144, pag. 480. 76) v. GORUP-BESANEZ, Ann. 161, pag. 232. 77) BELLUCCI, Ber. 8, pag. 905 (1875). 78) HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS, Compt. rend. 91, pag. 522. 79) OLSZEWSKI, Monatsh. f. Chem. 8 (1887), pag. 69. 80) CHAPPUIS, Compt. rend 91, pag. 985. 81) LEEDS, Ber. 12, pag. 1831. 82) CARIUS, Ber. 5, pag. 520; 6, pag. 806; Ann. 174, pag. 1. 83) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 21 (1880). 84) BIEDERMANN's Techn. chem. Jahrb. 13, pag. 99. 85) BECQUEREL, Compt. rend. 92, pag. 348. 86) TYNDALL, Heat a mode of motion, London 1862, pag. 333. 87) SORET, Compt. rend. 57, pag. 604; Ann. 138 (1866), pag. 4. 88) GRAHAM, Ann. Supplbd. 5, pag. 148. 89) BERTHELOT, Compt. rend. 82, pag. 1282; Ann. chim. phys. (5) 10, pag. 162. 90) SCHÖNE, Ann. 171, pag. 103. 91) BERTHELOT, Compt. rend. 84, pag. 38. 92) MAQUENNE, Compt. rend. 94, pag. 795. 93) HOUZEAU und RENARD, Compt. rend. 76, pag. 572. 94) LEEDS, Ber. 14, pag. 975. 95) BERTHELOT, Compt. rend. 93, pag. 895. 96) JONGLET, Compt. rend. 70, pag. 539. 97) SCHÖNBEIN, Journ. prakt. Chem. 83, pag. 86; 86, pag. 65. 98) MEISSNER, Jahresber. f. Chem. 1863, pag. 126. 99) ENGLER und NASSE, Ann. 154, pag. 215. 100) BRODIE, Proc. Roy. Soc. 11, pag. 442. 101) WELTZIEN, Ann. 138, pag. 163. 102) SORET, Compt. rend. 38, pag. 445. 103) THENARD, Compt. rend. 75, pag. 174. 104) HOUZEAU, Ann. chim. phys. (4) 27, pag. 5. 105) SCHÖNBEIN, Arch. soc. Gen. 18, pag. 1. 106) CHAPPUIS, Bull. soc. chim. 35, pag. 290. 107) TESSIÉ DE MOTAY, DINGL. pol. Journ. 186, pag. 231.

Ein Metall ist gemäss der Phlogistontheorie ein zusammengesetzter Körper; er besteht aus Phlogiston und einer erdigen Materie, welche nach der Art des Metalles verschieden ist, wie z. B. Eisenrost. Wegen ihres erdigen, pulverigen Aussehens führt dieselbe den Namen *Calx*, Metallkalk. Wenn man das Metall glüht, so entweicht das Phlogiston, der Kalk bleibt zurück; daher der Name Calcination für diese Operation. Diesem Kalk braucht man nur das fehlende Phlogiston wiederzugeben, um ihn wiederum in Metall zu verwandeln; man braucht ihn also nur mit einem phlogistonreichen Körper, wie Kohle, zu erhitzen. Für die Phlogistiker war die Calcination eine analytische Operation, die Metallreduction eine Synthese.

Diese Theorie hielt die Geister über hundert Jahre hindurch gefangen. Selbst ein so scharfer Denker wie KANT stellt die Phlogistontheorie auf die gleiche Stufe wie die GALILEI'schen Fallgesetze (Kritik der reinen Vernunft, Vorrede zur zweiten Ausgabe; Ausg. von HARTENSTEIN, Bd. III, pag. 16).

Wie verhält sich diese Theorie nun zu der nicht zu bestreitenden Thatsache der Gewichtsvermehrung der Metalle bei ihrem Uebergang in Metallkalke? Die Anhänger STAHL's sahen hierin keineswegs einen Widerspruch mit ihrer Theorie. Sie folgerten: das Phlogiston ist leichter als Luft, daher strebt es, den mit ihm verbundenen Körper zu erheben; es nimmt ihm einen Theil seines Gewichtes; folglich muss der Körper ein grösseres Gewicht zeigen, wenn er sein Phlogiston verloren hat. Die Phlogistiker wussten nicht, dass jeder materielle Stoff Gewicht besitzt, und sie machten keinen Unterschied zwischen absolutem und specifischem Gewicht.

Ein gläubiger Anhänger der phlogistischen Lehre sollte denjenigen Stoff entdecken, dessen Verhalten dieser Lehre durchaus widersprach. Im Jahre 1774 entdeckte JOSEPH PRIESTLEY (1733—1804) das Sauerstoffgas, indem er mittelst einer starken Linse die Sonnenstrahlen auf das rothe Quecksilberoxyd einwirken liess. Auch aus Mennige erhielt er dieselbe Luftart mit Hilfe eines Brennspiegels. Er schloss daraus, dass beide Metallkalke dies Gas der Atmosphäre entnommen haben, wenn die Metalle an der Luft geglüht wurden. Kurz vorher hatte PRIESTLEY gefunden, dass beim Verbrennen von Kohle in einem abgeschlossenen Luftraum sich fixe Luft bilde, dass nach Absorption der letzteren durch Kalkwasser das ursprüngliche Luftvolumen um ein Fünftel verringert war, und dass die rückständige Luft im höchsten Grade »verdorben«, d. h. ungeeignet zur Athmung und Verbrennung war. Dieselbe Volumverminderung und Verschlechterung der Luft beobachtete er auch beim Verkalken von Blei und Zinn im abgeschlossenen Luftraum. Das »Verdorbensein« der Luft war nach PRIESTLEY die Folge von der Beladung derselben mit Phlogiston. Als der Entdecker nun die aus dem Quecksilberkalk erhaltene Luft untersuchte, fand er, dass dieselbe in hohem Grade geeignet war, die Athmungs- und Verbrennungsprocesse zu unterhalten, dass sie in hohem Grade »unverdorben« sei, so sehr, dass im Vergleich mit derselben die gewöhnliche Luft schon etwas verdorben oder phlogistisirt erschien. Deshalb wurde die neue Luftart als dephlogistisirte Luft bezeichnet (1).

PRIESTLEY lehrte den Grad der Verdorbenheit der Luft messen, indem er die Raumverminderung über Wasser bestimmte, welche dieselbe beim Zusammenbringen mit der von ihm auch entdeckten Salpeterluft (Stickoxyd, durch Einwirkung von Kupfer auf Salpeter dargestellt) erfuhr. Dass dies die Folge der Vereinigung der Salpeterluft mit dephlogistisirter Luft sei, hat PRIESTLEY indessen nicht deutlich ausgesprochen. Er beobachtete ferner, dass die dephlogistisirte Luft etwas

schwerer als gewöhnliche Luft ist, dass sie mit der brennbaren Luft (Wasserstoffgas) ein Gemisch bildet, welches bei Annäherung einer Flamme mit starkem Knall explodirt, er verwendete die dephlogistisirte Luft zur Erzeugung hoher Temperaturen, er empfahl dieselbe als »Lebensluft«, zum Einathmen bei Lungenschwindsucht, und er forderte die Chemiker auf, zu untersuchen, ob die atmosphärische Luft an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten den gleichen Grad von Reinheit, dieselbe relative Menge an Lebensluft enthalte. Wenn PRIESTLEY, der Phlogistiker, auch nicht die chemische Bedeutung des von ihm entdeckten Gases völlig erkennen konnte, so stellte er doch wesentliche Eigenschaften desselben fest, welche die Aufmerksamkeit der zeitgenössischen Gelehrten auf sich ziehen mussten. Nicht ohne innere Berechtigung wurde deshalb in dem Orte Northumberland in Pennsylvanien, wo PRIESTLEY gestorben ist, der 1. August 1874, der hundertjährige Geburtstag des Sauerstoffs, durch eine Festfeier zum Andenken an eine der wichtigsten chemischen Entdeckungen ausgezeichnet.

Etwas später als PRIESTLEY hat auch der grosse Chemiker KARL WILH. SCHEELE (1742 Stralsund bis 1786 Köping in Schweden) den Sauerstoff isolirt. Seine schon 1775 abgeschlossenen Versuche wurden 1777 in der »Abhandlung von der Luft und Feuer« (Upsala und Leipzig) veröffentlicht. Er stellte das Sauerstoffgas, welches er Feuerluft nannte, durch Erhitzen von Metallkalken (Quecksilber-, Silber-, Goldoxyd), von Salpeter und besonders durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Phosphorsäure auf Mangansuperoxyd her. Er fand, dass die Feuerluft absorbirt werde von Schwefelleber, von Terpentinöl, von feuchten Eisenfeilspähnen, von Phosphor u. s. w., und er untersuchte die Wirkung, welche dies Gas bei der Athmung der Thiere ausübt. Seine Untersuchungen betrafen auch die atmospärische Luft, und er stellte fest, dass dieselbe ein Gemisch von zwei verschiedenen elastischen Flüssigkeiten sei, von denen die eine verdorbene Luft genannt wurde, weil sie für Thiere und Pflanzen tödtlich ist, die andere Feuerluft, weil sie die Verbrennung und den Athmungsprocess unterhält. Er gab auch ein gasometrisches Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes der gemeinen Luft an Feuerluft (mittelst Absorption durch feuchte Eisenfeile) an, und die während des Jahres 1778 täglich ausgeführten Versuche ergaben, dass die Luft, von verschiedenen Oertlichkeiten entnommen, eine nahezu unveränderliche Menge Sauerstoff enthält, und zwar $\frac{9}{30}$, eine Zahl, die von dem Ergebniss neuerer Bestimmungen nicht allzusehr abweicht.

Die Fülle richtiger Beobachtungen von Thatsachen wurde von SCHEELE durch eine Theorie zusammengehalten und erklärt, die leider als gänzlich unrichtig bezeichnet werden muss. SCHEELE gelangte zu folgenden Schlüssen: Das Phlogiston ist ein wirkliches Element, es kann wegen seiner chemischen Affinität von einem Körper auf einen andern übergeführt werden. Indem es sich mit der Feuerluft vereinigt, bildet es das Feuer oder die Wärme. Die bei der Verbrennung auftretende Feuererscheinung erklärte er damit, auch das Licht sei eine Verbindung von Feuerluft und Phlogiston, aber an letzterem Bestandtheil reicher als die Wärme, und von dem verschiedenen Gehalt an Phlogiston sei die Farbe des Lichtes bedingt. Die Wärme sei eine so zarte Verbindung, dass sie die Wände der Glasgefässe, welche zum Abschluss der Luft bei Verbrennungsversuchen benutzt werden, durchdringe; deshalb steige das Absperrwasser in das Glasgefäss, wenn Phosphor in dem abgesperrten Luftraum verbrenne oder, nach Absorption der fixen Luft, bei Verbrennung von Substanzen, die, wie Kohle oder Weingeist, solche entwickeln (2).

Während PRIESTLEY und SCHEELE im Banne der Phlogistontheorie standen, vermochte ANTOINE LAURENT LAVOISIER (1743—1794) sich von der Autorität STAHL's frei zu machen. Seine Untersuchungen über den Sauerstoff bezeichnen den Beginn einer neuen Epoche in der Chemie.

LAVOISIER gebrauchte bei seinen Arbeiten die Waage, wie kein anderer Chemiker vor ihm, und gewann dadurch unantastbare Resultate. Nach einigen Irrgängen bei seinen Untersuchungen über die Metallverkalkung gelangte er auf den richtigen Weg, der ihn zu der Erkenntniss von dem Wesen und der Bedeutung des Sauerstoffs führte. Im Jahre 1772 wies er nach, dass Phosphor und Schwefel unter Gewichtsvermehrung verbrennen, indem sie einen Theil der Luft fixiren. Ebenso sei es mit den Metallen der Fall. Aber der experimentelle Beweis für die letztere Behauptung beruhte auf einem Irrthum. Der Versuch bestand darin, ein gewogenes Gemenge von Bleikalk (Bleiglätte) und Kohle mittelst eines Brennspiegels zu verbrennen. Der Bleikalk wurde zu Metall, und ein Luftvolumen entwickelte sich, »wenigstens tausendmal grösser als das der angewandten Bleiglätte«, und dieses sei die bei der Calcination des Metalles von diesem gebundene Luft. In Wahrheit entwickelt sich hierbei Kohlensäure und nicht das von dem Metall fixirte elastische Fluidum. LAVOISIER selbst hat später dies festgestellt, sowie, dass ein bestimmtes Volumen Sauerstoff bei seiner Vereinigung mit Kohle ein gleiches Volumen Kohlensäure liefert. Immerhin war die Grundlage der richtigen Verbrennungstheorie schon 1772 von LAVOISIER gegeben.

Fortgesetzte Versuche setzten LAVOISIER in Stand, am Ende des Jahres 1774 (3) den Satz auszusprechen: *L'air n'est point un corps simple, il se compose d'une portion salubre et d'une mofette irrespirable.* Diese Behauptung wurde stark bestritten, und LAVOISIER musste suchen, die »eminent reine Luft«, welche Athmung und Verbrennung unterhält, in isolirtem Zustande seinen Gegnern zu zeigen. Die Metalle, deren er sich bis dahin bedient hatte, um deren Gewichtsvermehrung bei der Calcination nachzuweisen, waren Blei und Zinn. Aus den Kalken dieser Metalle liess sich durch weiteres Erhitzen die absorbirte Luft nicht wiedergewinnen. Bei der Reduction der Metallkalke mit Kohle wurde zwar eine Luftart entwickelt, aber diese Luft war irrespirabel und vermochte die Verbrennung und Verkalkung nicht zu bewirken, war also nicht das bei der Verkalkung der Metalle aus der Luft aufgenommene elastische Fluidum. LAVOISIER wies ferner nach, dass diese Luft verschieden sei von derjenigen, welche bei der Calcination von Blei und Zinn im abgeschlossenen Luftraum zurückbleibt und identisch mit der beim Aufbrausen von Kreide mit Säuren erhaltenen fixen Luft. Er wandte sich daher (im Frühjahr 1775) andern Metallkalken zu und fand in dem rothen Quecksilberoxyd, dem *Mercurius präcipitatus per se*, das geeignete Mittel, die vom Quecksilber bei der Calcination absorbirte Luft durch blosses Erhitzen, ohne Hinzuthun von Kohle, in reinem Zustande wiederzugewinnen. Dies war das vorher von PRIESTLEY angewendete Verfahren zur Darstellung der dephlogistisirten Luft, von welchem LAVOISIER durch PRIESTLEY selbst Kenntniss erhalten hatte. Auch BAYEN (4) hatte früher bei einer Untersuchung über Quecksilberniederschläge erkannt, dass der Quecksilberkalk durch Erhitzen zu Metall reducirt wird und dass dabei eine Gewichtsabnahme eintritt; er hatte aber die entwickelte Luftart nicht näher untersucht.

LAVOISIER erhob diese Beobachtungen auf die Höhe einer Theorie. Er erklärte (1777 und 1783), dass das STAHL'sche Phlogiston eine Fiction sei, dass Verbrennung und Verkalkung Erscheinungen seien, welche auf die Verbindung des

brennbaren Körpers bezw. des Metalls mit der »reinen Luft« beruhen, dass die Athmung nichts anderes sei, als die langsame Verbrennung eines Theiles Kohlenstoff, welcher einen Bestandtheil des Blutes ausmache. Er fand (1781, veröffentlicht 1784), dass das Wasser ein zusammengesetzter Körper ist, welcher Sauerstoff enthält, und er wies nach, dass dieses Gas einen Bestandtheil der Salpetersäure, Kohlensäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure ausmacht. Aus den letzteren Thatsachen zog er den Schluss, dass die »reine Luft« das sauermachende Princip sei und in allen Säuren — auch in der Salzsäure und im Chlor — enthalten sei. Deshalb nannte er diesen Körper das *Principe acidiflable* oder *Principe oxygine,* später, auf GUYTON DE MORVEAU's Vorschlag, Oxygène oder Oxygenium (ὀξύς sauer, γεννάω, ich erzeuge), welches Wort im Deutschen die Bezeichnung Sauerstoff erhielt. In dem 1789 erschienenen *Traité de Chimie* fasste LAVOISIER sein chemisches System zusammen; seit dieser Zeit ist die chemische Natur und Bedeutung des Sauerstoffs als festgestellt anzusehen[1]) (5).

Vorkommen. Der Sauerstoff ist einer der in der Natur am häufigsten und am verbreitetsten vorkommenden Körper. Etwa ein Fünftel vom Volumen der atmosphärischen Luft besteht aus Sauerstoff (vergl. Bd. II, pag. 65). In chemischer Verbindung mit Wasserstoff bildet er das Wasser, in welchem seine Menge $\frac{8}{9}$ des Gewichtes beträgt. Die meisten Mineralien enthalten Sauerstoff, fast alle Gebirgsarten und Erden, welche die feste Erdrinde bilden, sind Sauerstoff-Verbindungen Auch in der organischen Natur ist der Sauerstoff überall verbreitet, die meisten der zahlreichen im Organismus der Pflanzen und Thiere gebildeten Stoffe sind sauerstoffhaltig. Wenn auch das Gewicht des in der Atmosphäre enthaltenen Sauerstoffs ungeheuer gross ist (vergl. Bd. II, pag. 65), so ist dasselbe doch nur als gering anzusehen im Vergleich zur Menge des auf und in der Erdrinde enthaltenen gebundenen Sauerstoffs. Was das ausserirdische Vorkommen des Sauerstoffs anbetrifft, so ist derselbe auf der Sonne nach den neuesten von JANSSEN auf dem Gipfel des Montblanc angestellten spectroskopischen Untersuchungen nicht vorhanden. Wenigstens kommt er nicht in der uns bekannten Form auf der

[1]) In Deutschland fand die »pneumatische« oder »antiphlogistische« Chemie verhältnissmässig langsam Eingang. Einige namhafte Chemiker, wie GÖTTLING in Jena, GREN in Halle, GIRTANNER in Göttingen erklärten sich mit Entschiedenheit dagegen. Zu einer Zeit, als LAVOISIER's Versuche und Lehren längst allgemein bekannt geworden waren, wurden von Autoritäten phantastische und verworrene Ansichten über die Verbrennung geäussert. So von SCHELLING: »Es ist ausgemacht, dass das Licht, das beym Verbrennen der Körper zum Vorschein kommt, aus der umgebenden Luft, und zwar aus demjenigen Theil derselben entwickelt wird, der von seiner Wirksamkeit zur Beförderung aller Lebensfunctionen den Namen Lebensluft *(aër vitalis)* erhalten hat. . . . Die Lebensluft ist eine zusammengesetzte Materie. . . . Der sogenannte Sauerstoff ist als die negative Materie der Lebensluft anzusehen, die sich beym Verbrennen mit dem Körper verbindet, während die positive unter der Gestalt des Lichts davon geht. . . . Beym Verbrennen wird die Lebensluft in zwo von einander absolut verschiedene Materien zerlegt.« (SCHELLING, Von der Weltseele, Hamburg 1798, pag. 15, 16, 96). Ferner: »Die Verbrennung selbst ist, an sich, nur eine Ausgleichung der Allgemeinheit und Besonderheit der ersten und zweyten Dimension. Das Feuer der Verbrennung ist die ausbrechende von den Schranken der Form befreyte reine dritte Dimension oder Substanz, nur dass in Ansehung des einzelnen Körpers der Erde das Uebergewicht noch immer auf die Seite der relativen Cohäsion fällt, und der Körper, indem er verbrennt, in den Zustand der letztern übergeht. Nur wo auch in Ansehung der relativen Cohäsion die Differenziirung aufgehoben und die vollkommene Indifferenz producirt wird, ist ebendesswegen die vollkommene Erscheinung des Feuers.« (SCHELLING, Die vier edlen Metalle, in: Neue Zeitschr. für speculative Physik, I, pag. 105, Tübingen 1802.)

Sonne vor; ob er dort — was auch für andere Metalloïde, die als solche nicht im Sonnenspectrum erkennbar sind, nicht unwahrscheinlich ist — in Folge der hohen Temperatur der Sonne dissociirt, in noch feinere Bestandtheile zerlegt ist, mag als bis jetzt unbewiesene Hypothese dahin gestellt bleiben.

Darstellung. Zur Gewinnung von Sauerstoff sind viele Verfahren angegeben worden, welche man eintheilen kann in solche, welche durch chemische Zersetzungen und in solche, die durch physikalische Vorgänge das Ziel zu erreichen suchen. Es liegt nahe, die atmosphärische Luft als unerschöpfliche Quelle für Sauerstoff zu benutzen, zumal dieser in der Luft bereits in freiem Zustande sich vorfindet. Allein die glatte und völlige Trennung von dem Stickstoff begegnet grossen Schwierigkeiten. Die hauptsächlichsten, im Laboratorium und technisch ausgeführten Methoden sind folgende.

1. Darstellung aus Quecksilberoxyd. Dies ist das Verfahren, durch welches PRIESTLEY den Sauerstoff entdeckt hat. Es hat nur ein historisches Interesse; wegen des hohen Preises des Ausgangsmaterials ist die Ausführung desselben in grösserem Maassstabe ausgeschlossen. Das Quecksilberoxyd wird durch einfache Erwärmung auf schwache Rothgluth in seine Bestandtheile zerlegt. Das verflüchtigte Quecksilber condensirt sich in dem kühleren Theile des Destillirapparates, das Sauerstoffgas wird über Wasser in der pneumatischen Glocke aufgefangen. Zur Gewinnung von 1 Liter Sauerstoff sind 19·305 Grm. Quecksilber erforderlich.

2. Zersetzung von Manganbioxyd. Man benutzt zu diesem von BERTHIER 1822 angegebenen Verfahren den natürlich vorkommenden Braunstein (Pyrolusit), welcher bei starkem Glühen ein Drittel seines Sauerstoff (12·2° §) entlässt, indem rothes Manganoxyduloxyd entsteht:

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2.$$

Die Reaction verlangt eine Temperatur, bei welcher Glas weich wird. Man wendet deshalb Retorten aus Thon oder schmiedeeiserne Gefässe an, die in einem Windofen erhitzt werden. Zur Gewinnung von 1 Liter Sauerstoff sind 11·67 Grm. Mangansuperoxyd erforderlich.

Der Braunstein besteht nicht nur aus Pyrolusit oder Mangansuperoxyd, sondern enthält in wechselnden Mengen auch Braunit oder Manganoxyd und Manganit oder Manganoxyhydrat. Diese Oxyde gehen beim Glühen ebenfalls in Manganoxyduloxyd über, liefern aber entsprechend weniger Sauerstoff, als das Mangansuperoxyd:

$$3Mn_2O_3 = 2Mn_3O_4 + O,$$
$$3(Mn_2O_3 \cdot H_2O) = 2Mn_3O_4 + 3H_2O + O.$$

Die Ausbeute von verschiedenen Braunsteinsorten ist daher eine sehr ungleiche, umsomehr, als diese Mineralien immer noch Gangart enthalten, Quarz, Schwerspath, Calcium- und Bariumcarbonat u. s. w. Die Carbonate entlassen bei der erforderlichen hohen Temperatur auch Kohlensäuregas, welches dem Sauerstoff beigemischt ist und durch Waschen des Gases mit Alkalilauge oder Kalkmilch entfernt werden muss. Auch nitrose Dämpfe, von der Zersetzung der im Braunstein enthaltenen Nitrate herrührend, können sich in dem entwickelten Gase vorfinden, und auch das mit Absorptionsmitteln behandelte Sauerstoffgas enthält geringe Mengen Stickstoff.

Als H. ST.-CLAIRE DEVILLE und DEBRAY in den Jahren 1857—1859 ihre ausgezeichneten Arbeiten über die Platinmetalle und Platinschmelzung ausführten, bedurften sie der hohen Temperatur des Knallgasgebläses. Dies gab ihnen Veranlassung, die verschiedenen Methoden zur Darstellung von Sauerstoff zu prüfen (6). Für die Braunsteinmethode ergaben sich dabei folgende Resultate.

Braunstein von	Liter Sauerstoff aus 1 Kgrm.	Preis v. 100 Kgrm. Braunstein	Preis v. 1 Cbcm. Sauerstoff
Romanèche .	34·3	10 Frcs.	4·86 Frcs.
Spanien . . .	40·0	16 „	3·45 „
Pyrenäen . .	41·1	18 „	5·86 „
Giessen . . .	50·1	27 „	4·87 „
Piemont . .	60·0	40 „	5·98 „

Der Preis verringert sich, wenn das rückständige, rothe Manganoxyd in einer Glas- oder Stahlhütte nutzbar gemacht werden kann.

3. Darstellung aus Braunstein und Schwefelsäure. Diese schon von SCHEELE angegebene Methode besteht darin, dass man gepulverten Braunstein mit englischer Schwefelsäure übergiesst und das Gemisch gelinde erwärmt. Es tritt dann folgende Zersetzung ein:

$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O.$$

Man erhält also die Hälfte des im Mangansuperoxyd enthaltenen Sauerstoffs, d. h. 18·3 $\frac{0}{0}$. Da das Gas auch hier mit Kohlensäure u. s. w., auch mit Schwefelsäuredämpfen verunreinigt sein kann, so muss es mit Alkalilauge gewaschen werden.

Nach einem Patent von HORNBOSTEL (D. Pat. No. 75) tritt die Zersetzung zwischen Braunstein und Schwefelsäure ohne Erhitzung in reichlichem Maasse ein, wenn man das Gemisch mit einem Luftstrom unter Druck in heftige Berührung bringt. Die aus dem Apparat entweichende Luft ist dann an Sauerstoff stark angereichert und kann mit Vortheil zur Wärmeerzeugung verwendet werden.

Da bei der Ausführung des SCHEELE'schen Verfahrens im kleinen Maassstabe das erstarrende Mangansulfat die Glasgefässe zersprengt, so empfiehlt CL. WINKLER (9) den Braunstein mit Natriumbisulfat zusammenzuschmelzen. Das dann entstehende Mangano-Natrium-Doppelsulfat ist in der Wärme flüssig, und beim Erkalten desselben werden die Gefässe nicht zertrümmert.

4. Darstellung aus Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Beim Erhitzen von 3 Thln. gepulvertem, rothem Kaliumchromat mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure entweicht Sauerstoff in stetigem Strome, indem folgende Zersetzung stattfindet:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + O_3.$$

Man erhält den Sauerstoff in einer Menge von etwa 16 $\frac{0}{0}$ vom Gewichte des Kaliumbichromats.

5. Bereitung aus Kaliumchlorat. Dies Verfahren wird im Laboratorium häufig ausgeführt, ist technisch aber wegen des hohen Preises dieses Salzes nicht verwendbar. Beim Erhitzen schmilzt das Kaliumchlorat zunächst, alsdann tritt bald Sauerstoff-Entwicklung ein. Diese lässt nach einer gewissen Zeit trotz ununterbrochener Wärmezufuhr nach, indem der flüssige Retorteninhalt zugleich dick und fest wird. Erst bei stärkerem Erhitzen erfolgt wieder Schmelzung und Gasentwicklung. Dies hat seinen Grund darin, dass nicht die gesammte Menge des Kaliumchlorats in Chlorkalium und Sauerstoff zerfällt nach der Gleichung: $KClO_3 = KCl + 3O$, sondern dass 1 Thl. des freiwerdenden Sauerstoffs sich mit Kaliumchlorat zu Kaliumperchlorat verbindet:

$$KClO_3 + O = KClO_4,$$

welches Salz erst bei höherer Temperatur sich zersetzt, als das Chlorat:

$$KClO_4 = KCl + 4O.$$

Bei diesem Verfahren darf man nicht gleich von vornherein sehr stark erhitzen, weil sonst Explosion eintreten kann.

Wenn die Zersetzung völlig bis zu Ende geführt wird, so erhält man aus 1 Kgrm. Kaliumchlorat 271 Liter sehr reines Sauerstoffgas.

Die Zersetzung des Kaliumchlorats erfolgt regelmässiger und bei niedrigerer Temperatur, ohne Perchlorat zu bilden, wenn man dasselbe mit etwa $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes Kupferoxyd oder Eisenoxyd oder Manganoxyd oder -superoxyd vermischt. Diese Oxyde erfahren dabei keine Veränderung. Das so erzeugte Gas kann aber geringe Mengen von Chlorverbindungen enthalten, die man durch Waschen des Gases mit Kalilauge entfernen muss. Vielleicht gehen bei diesem Verfahren die zugesetzten Metalloxyde vorübergehend in eine höhere Oxydationsstufe über. JUNGFLEISCH (7) hat gezeigt, dass, wenn Manganoxydul, Manganoxyd oder Manganoxyduloxyd mit bei 170° geschmolzenem Kaliumchlorat vermischt werden, Kaliumpermanganat entsteht, indem zugleich lebhaft Sauerstoff entwickelt wird. Ebenso ist es der Fall mit Mangansuperoxyd, aber erst bei Rothgluth. Bei Zusatz von Eisenoxyd entsteht Kaliumferrat, mit Chromoxyd Kaliumchromat, wobei im letzteren Falle neben Sauerstoff auch Chlor entwickelt wird.

6. Bereitung mittelst Chlorkalks. Der Chlorkalk zersetzt sich bei Glühhitze in Chlorcalcium und Sauerstoff:

$$CaCl(OCl) = CaCl_2 + O.$$

1 Kgrm. Chlorkalk liefert 40—50 Liter Sauerstoff, dem aber gewöhnlich etwas Chlor beigemischt ist. Man kann dies beseitigen bezw. vermeiden, indem man das Gas durch

Alkalilauge leitet oder dem Chlorkalk etwas Aetzkalk zusetzt. Man kann auch durch Ueberleiten von Chlor über Aetzkalk CaO bei schwacher Glühhitze Sauerstoff erzeugen, indem Chlorcalcium entsteht:

$$CaO + Cl_2 = CaCl_2 + O.$$

Auch eine Chlorkalklösung oder eine Lösung von Natriumhypochlorit kann schon bei gelindem Erwärmen (auf 70°), Sauerstoff entwickeln, wenn man demselben ein wenig Kobaltoxyd oder Kobaltnitratlösung zusetzt. Dies Verfahren wurde 1827 von DINGLER angegeben. Man braucht nicht Kobaltoxyd als solches anzuwenden, sondern man kann eine geringe Menge der Lösung eines Kobaltsalzes der Chlorkalklösung zusetzen, wobei sich Kobaltoxyd sofort ausscheidet. Dieses bleibt bei der Operation anscheinend ganz unverändert. Wahrscheinlich wird das Kobaltoxyd vorübergehend zu Kobaltsäure oxydirt, welche unter Abgabe von Sauerstoff und Wiederbildung von Kobaltoxyd alsbald wieder zerfällt:

$$3CaCl(OCl) + Co_2O_3 = 3CaCl_2 + 2CoO_3,$$
$$2CoO_3 = Co_2O_3 + 3O.$$

Wenn die durch Verreiben von Chlorkalk mit Wasser gebildete Flüssigkeit in dieser Weise verwendet wird, so tritt starkes Schäumen ein. Man braucht indessen die trübe Flüssigkeit nicht zu filtriren, wenn man etwas Paraffin oder Mineralöl über dieselbe schichtet. CL. WINKLER (9) empfiehlt, Chlor in eine mit Kobaltsalz versetzte Kalkmilch einzuleiten, wobei sich ohne Schäumen Sauerstoff entwickelt. Statt Chlorkalklösung kann man übrigens auch Natriumhypochloridlösung (Eau de Javelle, NaClO) in gleicher Weise verwenden. Letztere Methode eignet sich sehr gut für Laboratoriumzwecke.

Auch durch Zusatz anderer Substanzen als Kobaltoxyd, wie z. B. Nickeloxyd oder Kupferoxyd, wird die Zersetzung des Chlorkalks und der Hypochlorite unter Entwicklung von Sauerstoff beschleunigt.

7. Bereitung aus Zinksulfat. Entwässerter Zinkvitriol zerfällt beim Glühen in Zinkoxyd, Schwefligsäuregas und Sauerstoff:

$$ZnSO_4 = ZnO + SO_2 + O.$$

Aus den entweichenden Gasen wird die schweflige Säure, sowie eine geringe Menge mitgerissener Schwefelsäure, durch Waschen mit Alkalilauge entfernt. DEVILLE und DEBRAY (6) haben aus 100 Kgrm. Zinksulfat 6·8 Cbcm. Sauerstoff, 51 Kgrm. Zinkoxyd und 22 Kgrm. schweflige Säure erhalten.

8. Darstellung aus Schwefelsäure. Nicht allein Zinksulfat, sondern auch Schwefelsäure selbst, Wasserstoffsulfat, zersetzt sich durch Einwirkung der Wärme in gleicher Weise: $H_2SO_4 = H_2O + SO_2 + O$. DEVILLE und DEBRAY haben auch dies Verfahren auf die technische Ausführbarkeit geprüft. Man lässt die Säure in dünnem Strahle auf eine Platinschale fliessen, welche sich in einer stark glühenden, irdenen Retorte befindet, die zweckmässig noch mit indifferenten Stoffen angefüllt ist. Das austretende Gasgemenge wird zunächst in einem Kühlapparat gekühlt, um den Wasserdampf zu verdichten, und passirt dann Waschgefässe mit Natronlauge, um die schweflige Säure an diese zur Bildung von Natriumbisulfit abzugeben. 2½ Kgrm. Schwefelsäure geben 250 Liter Sauerstoff. Obgleich allerdings dies Verfahren zum Zweck der technischen Sauerstoff-Darstellung nicht wohlfeil genug ist, so wird die Zersetzung der Schwefelsäure doch zu einem andern Zweck ausgeführt, nämlich zur Bereitung von Schwefelsäureanhydrid und rauchender Schwefelsäure, da man nach Beseitigung des Wasserdampfes in dem Gasgemisch schweflige Säure und Sauerstoff in solchem Verhältniss hat ($SO_2 + O$), wie es zur Bildung von Schwefelsäureanhydrid erforderlich ist.

9. Auch andere Superoxyde als Mangansuperoxyd können zur Sauerstoffgewinnung benutzt werden. ROBINS (10) empfiehlt, ein Gemisch von 2 Mol. Bariumsuperoxyd und 1 Mol. Kaliumbichromat mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln, wodurch bei gewöhnlicher Temperatur ein regelmässiger Strom von Sauerstoffgas erzeugt wird.

Nach BÖTTGER (11) liefert auch ein Gemisch von gleichen Theilen Bariumsuperoxyd und Bleisuperoxyd mit verdünnter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff.

NEUMANN (12) hat ein Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff in dem bekannten KIPP-schen Gasentwicklungsapparat angegeben. Man beschickt diesen Apparat mit einem zu Würfeln

vereinigten Gemisch von 2 Thln. Bariumsuperoxyd, 1 Thl. Mangansuperoxyd und 1 Thl. Gyps und verwendet zur Gasentwicklung verdünnte Salzsäure.

Aus Wasserstoffsuperoxyd kann durch Erhitzen, sowie durch Einwirkung von Platinmohr, Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat, Chlorkalk etc. schon in der Kälte Sauerstoff erzeugt werden.

KASSNER (13) empfiehlt, Sauerstoff aus einem Gemisch von Bariumsuperoxyd und Ferricyankalium oder ähnlichen Ferricyansalzen herzustellen. Das Gemisch wird einfach mit Wasser übergossen. Oder Bariumsuperoxyd wird mit den wässrigen Lösungen der Ferricyansalze zusammengebracht. Es bilden sich dabei Ferrocyanbarium und Ferrocyankalium, welche Salze wieder in Ferricyanverbindungen zurückverwandelt werden können.

$$K_6Fe_2Cy_{12} + 2BaO_2 + H_2O = Ba_2FeCy_6 + K_4FeCy_6 + 2KHO + 3O.$$

10. Ausser den früher genannten Salzen werden auch viele Nitrate durch Einwirkung der Wärme unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Natriumnitrat geht hierbei in Natriumnitrit über, $NaNO_3 = NaNO_2 + O$; Silbernitrat in Silber, Stickstoff und Sauerstoff. Als Methoden zur Darstellung von Sauerstoff sind solche Verfahren nicht ausführbar.

11. Für die massenhafte Bereitung von Sauerstoff wird man immer danach streben müssen, das kostenlos und in beliebiger Menge zur Verfügung stehende Rohmaterial, die atmosphärische Luft, zu benutzen. Leider kennt man keinen Körper, der sich direkt mit dem Stickstoff der Luft zu verbinden vermöchte und den andern Gemengtheil, den Sauerstoff, unverändert zurückliesse. Man ist darauf angewiesen, umgekehrt den mit stärkeren Affinitäten begabten Sauerstoff in eine Verbindung überzuführen, aus welcher er leicht wieder in Freiheit gesetzt werden kann. Die älteste Methode der Sauerstoff-Darstellung mit Hilfe von Quecksilberoxyd, welches PRIESTLEY und LAVOISIER benutzt haben, gehört hierher. Allein im Grossen ist dies Verfahren nicht ausführbar, denn, abgesehen von der Kostspieligkeit des Ausgangsmaterials, erfolgt die Oxydation des Quecksilbers an der Luft nur ausserordentlich langsam. In neuerer Zeit ist die Bindung des Luftsauerstoffs und dessen Wiederaustreibung aus der entstandenen Verbindung unter Anwendung anderer Stoffe besser geglückt. Ferner hat man physikalische Processe aufgefunden, welche eine mehr oder weniger weitgehende Trennung beider Luftgemengtheile gestatten. Wir werden im Folgenden zunächst die chemischen Verfahren betrachten.

BOUSSINGAULT (14) hat ein Verfahren zur Gewinnung des Luftsauerstoffs angegeben, welches darauf beruht, dass Bariumoxyd, BaO, bei dunkler Rothgluth aus darüber geleiteter Luft Sauerstoff aufnimmt und sich dabei in Bariumsuperoxyd, BaO_2, verwandelt. Bei stärkerem Erhitzen giebt letzteres wieder Sauerstoff aus, indem wieder Baryt, BaO, entsteht.

Dies Verfahren scheint sehr einfach zu sein; es hat der technischen Ausführung aber grosse Schwierigkeiten dargeboten. Zunächst zeigte sich, dass nach 10—12 Mal wiederholter Operation der Baryt gänzlich die Fähigkeit verloren hatte, sich in Bariumsuperoxyd umzuwandeln, indem er zusammenfrittete. GONDOLO (15) suchte diesem Uebelstand dadurch abzuhelfen, dass er dem Baryt Kalk, Magnesia und eine kleine Menge Kaliumpermanganat zusetzte und nur Luft anwandte, welcher durch Waschen mit Kalilauge die Kohlensäure entzogen worden war. Auf diese Weise konnten die Operationen 130 Mal wiederholt werden.

Auch die Unbequemlichkeit, die Masse abwechselnd schwach und stark zu erhitzen, wurde beseitigt, da BOUSSINGAULT (16) fand, dass Bariumsuperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs bei 450° (der Temperatur, bei welcher Baryt Sauerstoff aufnimmt) entlässt, wenn dasselbe sich im luftverdünnten Raum befindet.

Neudings ist dies Verfahren, besonders in apparativer Beziehung, von Gebrüder BRIN sehr vervollkommnet worden. Zunächst stellen dieselben absolut reinen Aetzbaryt her, indem sie reines, trockenes Bariumnitrat in offenen Tiegeln allmählich auf 1000—1500° erhitzen, bis der Tiegelinhalt fest und schwammförmig wird. Dann werden die Tiegel geschlossen und 4 Stunden lang auf Weissgluth erhitzt, worauf sie in einen luftdichten, verschliessbaren Behälter gebracht werden und hier unter Anwendung der Luftleere erkalten (Engl. Pat. 151, 1885) (17). Mit diesem sehr lange Zeit brauchbaren Baryt werden eiserne Retorten gefüllt, welche in einem gemeinsamen Ofen liegen. Die Luft, welche unter Druck eingeführt wird, ist vorher durch Ueberleiten über Aetzkalk und kaustisches Natron von Kohlensäure und Wasser befreit; der

nicht absorbirte Stickstoff wird durch Pumpen abgesaugt. Wenn der Baryt vollständig in Bariumsuperoxyd übergeführt ist, wird die Luftzufuhr abgestellt und der Sauerstoff mit Hilfe des Vacuums nach einem Behälter abgesaugt. Während der Absorption des Sauerstoffs werden die Retorten auf 500—600° erhitzt; beim Absaugen des Sauerstoffs wird die Temperatur auf 800° gesteigert. Als Brennmaterial dienen Generatorgase; zur Steigerung der Temperatur auf 800° wird vorgewärmte Verbrennungsluft zugeführt. Die Luftzufuhr wird automatisch mittelst einer sinnreichen Einrichtung durch die Ausdehnung der Retorten selbst, die an einem Ende verankert sind, regulirt (D. Pat. 34405) (17). Man kann auch ein und dieselbe Temperatur innehalten, wenn man zur Dissociation des Superoxyds ein starkes Vacuum herstellt. Die Ausbeute ist freilich nicht so gross wie bei Temperaturwechsel, aber in gleichen Zeiten kann man weit mehr Operationen ausführen [THORNE (18)]. Da bei horizontal gelagerten Retorten sich leicht Canäle bilden, durch welche die Luft, ohne zu oxydiren, entweicht, so werden die Retorten besser vertikal angeordnet (D. Pat. 46730).

Dies Verfahren wird seit kurzem auch in Berlin von TH. ELKAN ausgeführt. Die Retorten sind vertical in einem Ofen angeordnet, wo sie durch Generatorgasflammen dauernd auf die Temperatur erhitzt werden, welche zur Entwicklung des Sauerstoffs aus dem Bariumsuperoxyd erforderlich ist. Die niedrigere, zur Aufnahme des Sauerstoffs durch den Baryt erforderliche Temperatur wird dadurch hervorgebracht, dass man einen grossen Ueberschuss kalter Luft durch die heisse Masse strömen lässt. Die Luft wird vermittelst einer Pumpe zuerst durch ein System von zwei mit Aetzkalk gefüllten kleinen Thürmen und einem Aetznatron enthaltenden Thurme gepresst (nicht etwa gesaugt) und gelangt dann in die Retorten. Durch eine sinnreiche Vorrichtung sperrt die Pumpe nach etwa 5 Minuten das Luftzuströmungsrohr automatisch ab und wirkt dann evacuirend. Der anfangs mit Luft vermischte Sauerstoff wird abgeblasen, bis nach etwa 1½ Minuten ein Umschlagventil in Thätigkeit gesetzt wird und den nunmehr reinen Sauerstoff in den Sammelgasbehälter schickt, worauf nach 3 Minuten wieder das Lufteinpressen beginnt. Das Sauerstoffgas wird mittelst einer Compressionspumpe unter einem Druck von 100 Atmosphären in nahtlose Stahlcylinder gepresst, in welchen dasselbe zur Versendung kommt. Bei der Maschine können die gewöhnlichen Schmiermittel nicht angewendet werden; als solches dient nur Wasser, das zugleich die Kühlung des Apparates bewirkt.

12. Ein anderer Körper, der zur Uebertragung des Luft-Sauerstoffs dienen kann, ist das Kupferchlorür. Wenn dieses in einem Dampf- und Luftstrom auf 150—200° erhitzt wird, so geht es leicht in Kupferoxychlorid über. Letzteres giebt beim Erhitzen auf 400° allen Sauerstoff ab und bildet wieder Kupferchlorür. MALLET hat auf diese Weise in Paris, sowie in Köln im Jahre 1872 Sauerstoff im Grossen dargestellt.

Das Kupferchlorür wurde mit ½ Sand vermengt und in mit Thon ausgefütterten Retorten erhitzt. 100 Kgrm. Kupferchlorür liefern in einer Operation 3—3½ Cbcm. Sauerstoff. Die Retorten werden durch die Kupferchloride stark angegriffen (vergl. Bd. VI, pag. 321).

13. Darstellung mit Hilfe von Manganaten. Wenn Natriumpermanganat geglüht wird, so giebt es ein Viertel seines Sauerstoffs ab, indem es wesentlich in Mangansuperoxyd und Natriummanganat übergeht. Beim Erhitzen in Wasserdampf auf 450° geht die Reaction weiter, indem auch das Manganat Sauerstoff verliert und zu Mangansuperoxyd oder -sesquioxyd und Natronhydrat zersetzt wird:

$$Na_2MnO_4 + H_2O = MnO_2 + 2NaHO + O.$$
$$2Na_2MnO_4 + 2H_2O = Mn_2O_3 + 4NaHO + 3O.$$

Wird der Reactionsrückstand im Luftstrom erhitzt, so treten die umgekehrten Reactionen ein, und es entsteht wieder Natriummanganat unter Entweichen von Wasserdampf.

Auf diese Reactionen hat TESSIÉ DE MOTAY (19) ein Verfahren zur Sauerstoff-Darstellung gegründet, welches vielfach im Grossen ausgeführt worden ist. Man mischt zunächst 1 Mol.-Gew. (87 Gew.-Thle.) Braunstein mit 2 Mol.-Gew. (80 Gew.-Thln.) Aetznatron und setzt noch, um das Gemisch porös zu erhalten und das Schmelzen zu verhindern, 16 Gew.-Thle. Kupferoxyd zu. Dies Gemisch wird in horizontalen, gusseisernen Retorten von elliptischem Querschnitt, welche durch einen Rost in zwei ungleiche Abtheilungen getrennt sind und welche eine Beschickung von 300—400 Kgrm. erhalten, auf 450° erhitzt. Dann wird Luft, welche durch Aetzkalk sorgfältig

entkohlensäuert und auf etwa 300° vorgewärmt worden ist, unter Druck in die Retorte geblasen, und zwar für 1 Vol. erforderlichen Sauerstoff 10 Vol. Luft. Nach 5 Minuten wird durch einen Umschalter der Luftzutritt abgestellt und nun über das entstandene Natriummanganat Wasserdampf mit einem Druck von $\frac{3}{4}$ Atmosphären geleitet. Die austretenden Gase werden in einen Condensator geleitet, wo durch einen Regen kalten Wassers der Wasserdampf verflüssigt wird, worauf der Sauerstoff in einen Gasbehälter gelangt. Alle 5 Minuten wird umgeschaltet, bis nach etwa 6 Stunden die allmählich stärker werdende Abnahme der Sauerstoff-Entwicklung eine länger dauernde Wiederbelebung von etwa 1 Stunde erforderlich macht. Der Brennstoff-Verbrauch bei diesem Verfahren ist ziemlich stark; 1 Cbcm. 90 proc. Sauerstoff kostete 30 bis 50 Centimes.

14. Darstellung mit Hilfe von Orthoplumbaten. Nach G. KASSNER (D. Pat. 52459) (20) können die orthobleisauren Salze der Erdalkalien als Sauerstoffüberträger dienen. Dieselben werden durch Glühen der Erdalkalien oder ihrer Carbonate mit Bleioxyd (Mennige) im Luftstrome hergestellt. Die erforderliche Temperatur liegt über der Zersetzungstemperatur der Mennige. Das Calciumorthoplumbat, Ca_2PbO_4, ist gelbroth, das Bariumsalz schwarz, das Strontiumsalz braun. Man kann das Rohmaterial in Form von Pulver oder nach Zusatz von Kohle oder dergl. in Form von porösen Formsteinen herstellen. Beim Erhitzen verbrennen dann zunächst die organischen Stoffe auf Kosten des Sauerstoffs aus dem Bleioxyd. Das reducirte Blei wird aber in Folge des reichlichen Luftzutritts rasch wieder oxydirt. Man erhält auf diese Weise sehr wirksame, poröse Massen. Es ist nicht nöthig, die oxydirende Luft zu entkohlensäuern, da die Kohlensäure bei Ueberschuss von Sauerstoff und bei der erforderlichen Temperatur von gegen 900° nicht gebunden wird. Dagegen darf keine schweflige Säure vorhanden sein.

Aus den so erhaltenen Orthoplumbaten lässt sich nun Sauerstoff folgendermaassen gewinnen. Man sperrt das Heizgas ab, so dass die Masse etwas abkühlt, und leitet dann einen Strom reinen Kohlensäuregases in die Retorten oder den Flammenofen. Unter Wärme-Entwicklung tritt eine rapide Entwicklung von Sauerstoff ein, indem Bleioxyd und Erdalkalicarbonat entstehen:

$$Ca_2PbO_4 + 2CO_2 = 2CaCO_3 + PbO + O.$$

Diese Reaction ist von PEITZ im D. Pat. 55604 angegeben worden. Man kann bei geeigneter Temperatur das Sauerstoffgas fast ganz kohlensäurefrei erhalten. Die zurückbleibende Masse wird wieder zu Calciumplumbat regenerirt, indem man bei heller Rothgluth Wasserdampf und Luft über die Masse leitet. Die dabei freiwerdende Kohlensäure wird wieder zur Austreibung des Sauerstoffs aus dem Plumbate benutzt.

Wenn man das Calciumplumbat durch Einblasen von Luft in die Retorten oder den Ofen bis auf etwa 100° abkühlt, dasselbe dann mittelst eines Dampfstrahls schwach anfeuchtet und dann, zweckmässig feuchte, Ofengase darüber leitet, so zerfällt das Orthoplumbat mit Leichtigkeit in Bleisuperoxyd und Calciumcarbonat:

$$Ca_2PbO_4 + 2CO_2 = PbO_2 + 2CaCO_3.$$

Man braucht diese Masse nur auf schwache Rothgluth zu erhitzen, zweckmässig mit Hilfe von überhitztem Wasserdampf, um durch Zersetzung des Bleisuperoxyds reinen Sauerstoff zu erhalten. Die zurückbleibende Masse wird wie vorhin zu Plumbat regenerirt.

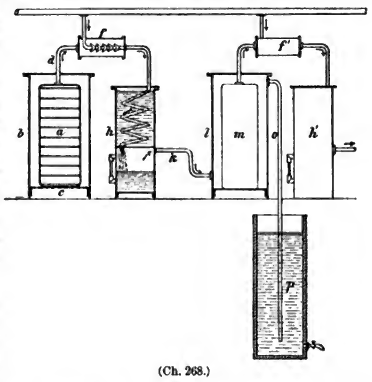
15. Von Interesse sind diejenigen Verfahren, welche die Scheidung des Sauerstoffs vom Stickstoff der Luft auf Grund der physikalischen Eigenschaften dieser Gase bewirken. Sauerstoff und Stickstoff zeigen verschiedene Löslichkeit in Wasser. 1 Vol. Wasser löst bei 760 Millim. Barometerstand und 0° Temperatur 0·02035 Vol. Stickstoff und 0·04114 Vol. Sauerstoff. Da die Gase aus dem Gemisch, der Luft, proportional ihrem partiellen Druck absorbirt werden und die Luft auf 79 Vol. Stickstoff 21 Vol. Sauerstoff enthält, so besteht die von 1 Vol. Wasser absorbirte Luft aus $0{\cdot}79 \times 0{\cdot}020 = 0{\cdot}0158$ Vol. Stickstoff und $0{\cdot}21 \times 0{\cdot}041 = 0{\cdot}00861$ Vol. Sauerstoff. Wenn man nun diese Luft durch Anwendung des Vacuums dem Wasser wieder entzieht und wiederum mit Wasser in Berührung bringt, so findet die Absorption wiederum im Verhältniss der Löslichkeits-Coëfficienten statt, und die nun absorbirte Luft besteht aus 47·5 Vol-$\frac{0}{0}$ Sauerstoff und 52·5 Vol.-$\frac{0}{0}$ Stickstoff. Zum dritten Male ausgetrieben und wieder absorbirt, hat die Luft die Zusammensetzung 62·5 $\frac{0}{0}$ Sauerstoff und 37·5 $\frac{0}{0}$ Stickstoff; nach dem vierten Male:

75 § Sauerstoff und 25 § Sticktoff; nach dem achten Male sind nur noch 2·7 Vol.-§ Stickstoft vorhanden.

Dies Verfahren hat MALLET (21) im Grossen ausgeführt. Der Apparat besteht aus einer Reihe von Blechgefässen von abnehmendem Rauminhalt, welche mit Wasser gefüllt und durch Pumpen mit einander verbunden sind. Unter einem Druck von 5 Atmosphären wird Luft in den ersten Behälter gepresst, aus welchem der stickstoffreiche, nicht absorbirte Antheil der Luft durch ein Ventil entweicht. Dann wird Luftleere hergestellt, und die entwickelten Gase werden in den zweiten Behälter gedrückt und so ferner. Bei der Arbeit mit vier Behältern dauert die Operation 5 Minuten und giebt ein Gas mit 75 § Sauerstoff. Das Verfahren hat den Nachtheil, dass sehr viel Wasser und viel bewegende Kraft dazu erforderlich ist.

Nach dem Engl. Pat. 2080/1881 von HÉLOUIS (22) ist es vortheilhaft, bei diesem Verfahren als Absorptionsmittel ein Gemisch von Wasser mit 20 § Glycerin anzuwenden. Mittelst des von dem Erfinder angegebenen Apparates soll schon nach der dritten Operation Luft mit 75 § Sauerstoff erhalten werden.

16. Nach GRAHAM (23) strömt Sauerstoff beim Ansaugen von Luft durch eine dünne Kautschuk-Platte in stärkerem Maasse hindurch, als Stickstoff; die hindurchgesogene Luft besteht aus 41·6 § Sauerstoff und 58·4 § Stickstoff. Die von GRAHAM festgestellte Thatsache entspricht durchaus nicht dem Gesetz der Endosmose von Gasen durch poröse Wandungen, nach welchem die Mengen verschiedener in der Zeiteinheit hindurchtretender Gase in umgekehrtem Verhältniss zu den Quadratwurzeln ihrer Dichtigkeit stehen, nach welchem also bei weitem mehr Stickstoff als Sauerstoff hindurchtreten müsste. GRAHAM nimmt deshalb an, dass eine wirkliche Lösung und eine Verflüssigung der Luftgase in dem Kautschukhäutchen eintrete, und dass Sauerstoff in stärkerem Maasse als Stickstoff in dem Kautschuk löslich sei und in Folge dessen auf der Seite der Luftverdünnung in relativ grösserer Menge als der Stickstoff gasförmig austrete, während für die gasförmigen Körper die Kautschukhaut völlig undurchdringlich sei.



(Ch. 268.)

Diese eigenthümliche Dialyse benutzte MARGIS (24) zur Herstellung sauerstoffreier Luft mittelst des nebenstehenden Apparates (Fig. 268). Säcke aus Seidentaffet werden mit einer Lösung von Schwefelkohlenstoff, Benzol und dergl. getränkt. Ein solcher mit einer Kautschukhaut überzogener und durch Eisenstangen versteifter Taftetsack *a* wird in einem eisernen Cylinder *b* angeordnet, durch dessen durchlöcherten Boden und Deckel Luft eintritt. Der Taffetsack steht durch ein Rohr *d* in Verbindung mit dem Dampfstrahlejector *f*. Sobald dieser in Thätigkeit tritt, wird Luft durch den Kautschuk-Taffetsack hindurchgesaugt. Diese gelangt, in *f* mit Dampf vermischt, in den Kühlapparat *h*, wo der Dampf verdichtet wird, während die an Sauerstoff angereicherte Luft durch das Rohr *k* in den zweiten Dialysator geleitet wird, der wie der erste eingerichtet ist, nur dass der äussere Cylinder *l* allseitig, auch oben und unten, geschlossen ist. Durch das in den Wasserbehälter *p* tauchende Rohr *o* kann die nicht dialysirte stickstoffreiche Luft entweichen. Die Höhe der Wassersäule im Rohr *o* regulirt den Druck im Cylinder *l*. Die in den Taffetsack *m* gedrungene Luft wird aus diesem durch das Dampfstrahlgebläse *f'* abgesogen, gelangt in den Condensator *h'* und so fort wie vorher. Nach viermaliger Dialyse enthält das in einen Gasbehälter strömende Gas 95 § Sauerstoff. Aus dem ersten Dialysator austretend, enthält das Gas 41·6 § Sauerstoff und eignet sich alsdann bereits für manche Zwecke,

welche starke Wärme-Erzeugung verlangen. Der zweite Dialysator liefert ein Gas mit 60, der dritte solches mit 80 % Sauerstoff.

17. MONTAGNON und DE LAIRE (25) schlagen vor, die absorbirende Kraft der Holzkohle zu benutzen, um der Luft den Sauerstoff zu entziehen. Dieselben geben an, dass 100 Liter frisch ausgeglühter Holzkohle 925 Liter Sauerstoff und nur 705 Liter Stickstoff in den Poren verdichten. Wenn die Kohle alsdann mit Wasser befeuchtet wird, so entwickeln sich 350 Liter Sauerstoff und 650 Liter Stickstoff, so dass also in den Poren noch 975 Liter Sauerstoff und nur 55 Liter Stickstoff enthalten bleiben. Wenn man diese Luft mit Hilfe eines Vacuums frei macht und mit derselben und einer neuen Menge Kohle das Verfahren wiederholt, so kann man fast reines Sauerstoffgas erhalten.

Physikalische Eigenschaften.

Der Sauerstoff ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas. Sein Volum-Gewicht, bezogen auf Luft, ist nach REGNAULT (26) 1·10563. Das Gewicht eines Liters Luft bei 0° und 760 Millim. Quecksilberdruck ist = 1·25387 Grm.; demnach wiegt 1 Liter Sauerstoff unter denselben Bedingungen 1·4298 Grm. bezogen auf die Breite von Paris, 1·43028 Grm., bezogen auf die Breite von Berlin; JOLLY (27) giebt die Zahl 1·429388 Grm. für die Breite von Paris. Der absolute Brechungscoëfficient bei 0° und 760 Millim. Druck ist 0·000271, der relative (bezogen auf den der Luft = 1 bei 0°) ist 0·9245 (MASCART). Der Sauerstoff ist also von allen Gasen das am wenigsten stark lichtbrechende.

Die specifische Wärme bei constantem Druck beträgt 0·2182, bei constantem Volumen 0·155. Das Gas ist ein schlechter Leiter der Wärme und der Elektricität.

Es gehört zu den magnetischen Körpern. Wenn die magnetische Kraft des Eisens zu 1000000 gesetzt wird, so ist nach ED. BECQUEREL diejenige des Sauerstoffs = 377, diejenige der Luft = 88. Sauerstoff ist also etwa 5 Mal magnetischer als atmosphärische Luft, und 1 Cbcm. Sauerstoff ist so stark magnetisch wie 0·54 Grm. Eisen. Die Atmosphäre hat den Magnetismus von einer den Erdball umhüllenden Schicht Eisen von 0·1 Millim. Dicke.

Sauerstoff ist das elektronegativste aller Elemente; bei elektrolytischer Zersetzung von Sauerstoff-Verbindungen entwickelt das Gas sich immer am positiven Pol.

FARADAY hatte bei einem Druck von 40 Atmosphären und einer Temperatur von —110° den Sauerstoff nicht in den flüssigen Zustand überzuführen vermocht.

Auch ANDREWS (39) und NATTERER (40) konnten das Sauerstoffgas nicht verflüssigen, obgleich letzterer den enormen Druck von 1350 Atmosphären anwandte. Dies liegt, wie ANDREWS feststellte, daran, dass bei allen diesen Versuchen die kritische Temperatur des Sauerstoffs, d. h. diejenige, oberhalb welcher das Gas durch keinen noch so starken Druck verflüssigt werden kann, nicht erreicht wurde. Diese liegt für Sauerstoff bei —113°.

Im Jahre 1877 gelang aber CAILLETET (30) in Paris und PICTET (31) in Genf die Verflüssigung des Sauerstoffs.

Ersterer verfuhr dabei folgendermaassen. Das Gas befand sich in einer dickwandigen, oben geschlossenen Glasröhre, welche unten in Quecksilber tauchte. Dies war in einem sehr starken, schmiedeeisenen Gefäss enthalten, in welches mittelst einer Pumpe Wasser hineingedrückt wurde, so dass ein Druck von etwa 300 Atm. hervorgebracht wurde. Der obere Theil der Glasröhre war von einem Glasgefäss umgeben, welches flüssiges Schwefligsäureanhydrid enthielt, wodurch eine Temperatur von — 29° erzielt wurde. Unter diesen Umständen bewahrt

allerdings der Sauerstoff den gasförmigen Zustand. Hebt man nun aber durch Oeffnen eines Hahnes den auf dem Gas lastenden Druck plötzlich auf, so wird so viel Ausdehnungswärme verbraucht, dass die Temperatur um mindestens 200° sinkt. Alsdann erblickte man in dem Glasrohr eine Art Nebel in Folge der Verflüssigung, vielleicht des Festwerdens des Sauerstoffs (32).

Pictet hatte in eine starke, schmiedeeiserne Retorte Kaliumchlorat gebracht. Diese Retorte war mit einer am andern, abwärts gerichteten Ende verschlossenen, 1 Meter langen Röhre aus sehr dickem Glase dicht verbunden. Die Röhre war von einem Kühlgefäss umgeben, welches flüssige Kohlensäure enthielt. Mit Hilfe einer Saugpumpe wurde diese zum Verdampfen gebracht, sodass eine Temperatur von —140° entstand. Das Kohlensäuregas wurde durch die Pumpe in eine zweite Röhre gepresst, welche wie die vorige eingerichtet, aber von flüssigem Schwefelsäureanhydrid umgeben war. Letzteres wurde in gleicher Weise wie die Kohlensäure mittelst einer Pumpe zum raschen Verdampfen gebracht und in einem Wasserkühlapparat durch Druck wiederum verflüssigt. Die Retorte wurde nun erhitzt. Das durch Zersetzung des Chlorats entstandene Sauerstoffgas befand sich dann in der Glasröhre bei einer Temperatur von —140° unter einem Druck von 320 Atm. Wurde jetzt eine an dem oberen Theil der Retorte befindliche verschraubte Oeffnung plötzlich geöffnet, so wurde in Folge der starken Ausdehnung des Sauerstoffgases so viel Wärme gebunden, dass ein Theil des Sauerstoffs sich in flüssigem Zustande in der Glasröhre sammelte und beim Neigen derselben herausgeschleudert werden konnte (33).

Pictet giebt an, dass ein Volumen flüssigen Sauerstoffs von 46·25 Cbcm. das Gewicht von 45·467 Grm. gezeigt habe. Demnach würde das Volum-Gewicht des flüssigen Sauerstoffs 0·9787, also nahezu gleich 1 sein. Dies entspricht einer von Dumas gemachten Schlussfolgerung, die sich auf die chemische Aehnlichkeit zwischen Sauerstoft und Schwefel und auf die Thatsache, dass isomorphe Körper das gleiche Atom-Volumen zeigen, gründet. Das Atom-Volumen des Schwefels ist $\frac{32}{2} = 16$, also dasjenige des Sauerstoffs $\frac{16}{1} = 16$, d. h. die Dichtigkeit des festen oder flüssigen Sauerstoffs ist $= 1$.

Offret (34) giebt indessen, gestützt auf genauere Berechnung, eine erheblich niedrigere Zahl an, nämlich 0·8402. Wroblewsky (35) fand das Vol.-Gew. 0·899 bei der Temperatur von —130°. Cailletet und Hautefeuille (36) berechneten das Volum-Gewicht aus einem Gemisch von flüssigem Sauerstoff und flüssiger Kohlensäure zu:

		bei 200 Atm.	bei 300 Atm.
bei	0°	0·58	0·70
„	— 23°	0·84	0·89

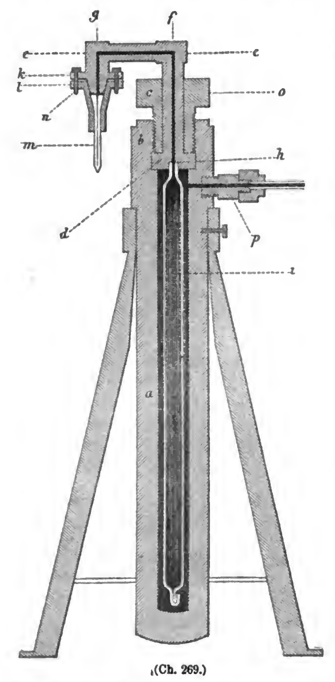
Olszewski (37) bestimmte es direkt

bei	— 129·57°	— 137·46°	— 139·29°	— 139·36°
zu	0·7555	0·8544	0·8788	0·8772

und bei —181·4°, der Siedetemperatur des flüssigen Sauerstoffs unter gewöhnlichem Druck, zu 1·124 (38).

Cailletet sowohl, als auch Pictet sahen den Sauerstoff nur vorübergehend in flüssiger Form, wenn das unter einem Druck von 300 bezw. 450 Atmosphären stehende und abgekühlte Gas plötzlich von diesem starken Druck befreit wurde. Den Sauerstoff zu einer stabilen Flüssigkeit, im statischen Zustande, verdichtet

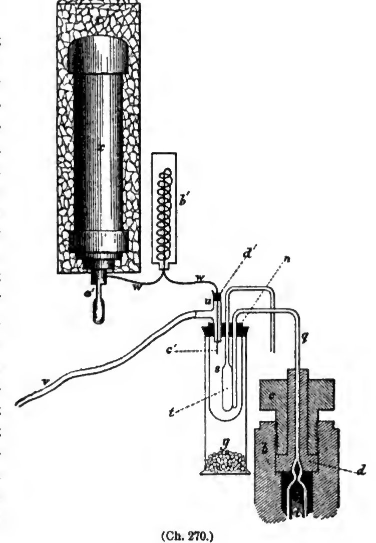
zu haben, ist zuerst S. v. WROBLEWSKI und K. OLSZEWSKI gelungen (41). Der zu diesem Zweck benutzte Apparat besteht aus einem hohlen, schmiedeeisernen Cylinder *ab* (Fig. 269). Der innere Durchmesser derselben beträgt bei *a* 3·6, bei *b* 5·5 Centim., der äussere bei *a* 8·5, bei *b* 9·5 Centim. Der obere Theil besitzt bei *b* ein Schraubengewinde, in dem man mittelst einer Bronzemutter *c* das Bronzestück *d* befestigen kann. Letzteres ist in der Richtung *feg* durchbohrt, und die Durchbohrung ist mit einer äusserst engen und sehr starken Stahlröhre ausgekleidet, welche sich bei *h* erweitert. In diese Erweiterung wird eine oben und unten offene, weite Glasröhre *i* eingekittet. Durch die Flantsche *k* ist das Bronzestück *d* mittelst vier Schrauben *n* genau mit der Flantsche des Ansatzes *d* verbunden, in dessen konischer Durchbohrung ein starkwandiges, unten zugeschmolzenes Glasrohr *m* eingekittet ist. Das Ansatz stück *p* setzt das Innere des Apparates in Verbindung mit einem Manometer und einer CAILLETET'schen Pumpe.



(Ch. 269.)

Der hohle Cylinder *ab* wird mit Quecksilber, das Glasrohr *i* nebst Stahlröhre und Glasröhrchen *m* mit Sauerstoff gefüllt. Bei der Arbeit der Pumpen kann man das Gas im Röhrchen *m* comprimiren und die dabei auftretenden Erscheinungen, z. B. bei der Absorption durch Flüssigkeit, beobachten. Zur Verflüssigung einer grösseren Gasmenge ist das etwa 200 Cbcm. Rauminhalt habende Glasrohr *i* mit der abwärts gebogenen, am andern Ende zugeschmolzenen Capillare *q* (Fig. 270) versehen. Letztere hat einen äusseren Durchmesser von 0·9, einen inneren von 0·2 Centim. Dies Rohr wird mit Hilfe einer Quecksilberluftpumpe mit Sauerstoffgas gefüllt. Die Röhre *q* geht luftdicht durch den Kautschukstopfen *a*, welcher luftdicht das Glasgefäss *s* schliesst und noch zwei Röhren trägt, *t* ist das Ende eines nach dem Princip des JOLLY'schen Luftthermometers construirten Wasserstoffthermometers. Das T-förmige Glasrohr *u* steht durch das Bleirohr *v* mit einer Luftpumpe in Verbindung, das andere Ende desselben trägt mittelst des Kautschukringes *d'* ein dünnes, 2 Meter langes Kupferrohr *w*, welches zu dem flüssiges Aethylen enthaltenden Recipienten *x* einer NATTERER'schen Compressionspumpe führt. Das spiralförmig gewundene Rohr *w* befindet sich in einem mit Aether und fester Kohlensäure gefüllten Gefässe *b'*, der Recipient *x* in einem mit Eis und Kochsalz gekühlten Blechgefäss *z*. Damit beim Eintreten von flüssigem Aethylen in das Glasgefäss *s* sich kein Reif

an der Oberfläche des letzteren absetzen kann, ist dieses in einen Glascylinder *y* eingesetzt, welcher etwas Chlorcalcium enthält.



(Ch. 270.)

Sobald das Gefäss *s* mit einer genügenden Menge flüssigen Aethylens gefüllt ist, wird der Hahn *a'* des Recipienten *x* geschlossen und die mit der Bleiröhre *v* verbundene Luftpumpe in Thätigkeit gesetzt. Das Aethylen siedet bei gewöhnlichem Luftdruck bei — 101 bis — 103°; bei Arbeit der Luftpumpe sinkt der Siedepunkt auf — 130 bis — 139°. Bei dieser Temperatur genügt schon ein Druck von etwas mehr als zwanzig Atmosphären, um das Sauerstoffgas zu verflüssigen.

Der im abwärts gebogenen Schenkel des Rohres *q* angesammelte flüssige Sauerstoff bildet eine durchsichtige, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Druckgrössen und Temperaturen bei der Verflüchtigung des Sauerstoffs werden von Wroblewski und Olszewski, wie folgt, angegeben.

Temp.	— 129·6	— 131·6	— 133·4	— 134·8	— 135·8° C.
Druck	— 27·02	25·85	24·4	23·18	22·2 Atm.

Der absolute Siedepunkt, die kritische Temperatur des Sauerstoffs liegt nach Wroblewski bei — 113° und der kritische Druck derselben bei 50 Atmosphären.

Einen zweckmässigeren Apparat hat Wroblewski später angegeben (Monatshefte, 1885, pag. 248).

Der Sauerstoff löst sich sehr wenig in Wasser; aber immerhin leichter als Stickstoff. Wasser nimmt etwa $\frac{1}{27}$ seines Volumens davon auf. Nach Bunsen (27) bezw. Carius (29) sind die Löslichkeitscoëfficienten des Sauerstoffs in Wasser und in Alkohol die folgenden:

	bei 0°	bei 4°	bei 10°	bei 15°	bei 20°
in Wasser	0·04114	0·03717	0·03250	0·02989	0·02838
in Alkohol	0·28397	0·28397	0·28397	0·28397	0·28397

Nach Bunsen erhält die bei den Temperaturen 1°, 15° und 23° in Wasser gelöste Luft immer 0·35 Thle. Sauerstoff und 0·65 Thle. Stickstoff. Der Absorptions-Coëfficient des Sauerstoffs ändert sich also mit der Temperatur genau wie derjenige des Stickstoffs. Beide verhalten sich wie 2·023 : 1.

Einige Metalle, wie Platin und namentlich Silber, vermögen in geschmolzenem Zustande Sauerstoff aufzulösen. Seit langer Zeit kennt man die Erscheinung, dass reines und geschmolzenes Silber im Augenblick des Festwerdens unter Geräusch Gas entlässt, so dass Metalltheilchen fortgeschleudert werden und das Metall

eine unebene Oberfläche erhält. Man nennt dies das Spratzen des Silbers. Spuren eines andern Metalls, wie Kupfer, auch Gold, verhindern die Erscheinung. Nach LUCAS rührt dies von der Löslichkeit des Sauerstoffs in geschmolzenem Silber her, welches sein 22 faches Volumen Sauerstoff absorbiren kann.

Nach DUMAS wird beim Spratzen des Silbers nicht der gesammte absorbirte Sauerstoff entwickelt, sondern das festgewordene Metall enthält noch immer etwas Sauerstoffgas, welches beim Erhitzen auf 500° in der Luftleere entweicht (42).

Auch schmelzende Bleiglätte vermag Sauerstoff zu absorbiren. Nach F. LEBLANC (43) kann 1 Kgrm. geschmolzene Glätte etwa 50 Cbcentim. aufnehmen, welche beim Festwerden der Masse entweichen.

Spectrum des Sauerstoffs (44). Für den Sauerstoff sind vier verschiedene Spectra bekannt, nämlich zwei Linienspectra, ein Bandenspektrum (Absorptionsspectrum) und ein continuirliches Spectrum.

Das elementare Linienspectrum erhält man bei der höchsten Temperatur, also bei Entladungen mit der Leydener Flasche. Bei niedrigerer Temperatur und geringer Dichte des Gases macht dieses Spectrum dem zusammengesetzten Linienspectrum des positiven Poles in der GEISSLER'schen Röhre, mit Inductionsfunken erzeugt, Platz, welches aus 4 Linien besteht. Diese verbreitern sich sehr stark bei zunehmendem Druck, besonders am rothen Ende des Spectrums, so dass dieses nahezu continuirlich wird. Das Bandenspectrum wurde im Licht des negativen Poles in einer GEISSLER'schen Röhre, in welcher das Gas unter einem Druck von 28 Millim. Quecksilber stand, von WÜLLNER (45) beobachtet. Es besteht aus 3 rothen und 2 grünen Banden. Das continuirliche Spectrum erscheint bei der niedrigsten Temperatur, bei welcher Sauerstoff überhaupt leuchtend wird; es erscheint in den weiten Theilen der GEISSLER-schen Röhren und ist selbst bei Atmosphärendruck sichtbar, wenn die Funken sehr schwach sind. Das Gas leuchtet dabei in gelbem Lichte (SCHUSTER).

Nach SCHUSTER haben die hellsten Strahlen des elementaren Linienspectrums folgende Wellenlängen: Im Grün 4942, im Blau 4705, 4699, 4675, 4661, 4648, im Indigo 4415 $\mu\mu$.

Das Absorptionsspectrum bildet einen Bestandtheil der atmosphärischen Linsen des Sonnenspektrums. Es tritt nur bei sehr grosser Dicke und Dichte auf. EGOROFF (46) beobachtete es in einer Röhre von 60 Meter Länge bei 6 Atmosphären Druck.

OLSZEWSKI (47) untersuchte das Absorptionspectrum des flüssigen Sauerstoffs. Er fand Streifen von folgenden Wellenlängen: im Orange 6340 bis 6220, im Gelb 5810 bis 5730, im Grün 5350, im Blau 4810—4780 $\mu\mu$.

Trotz seiner Farblosigkeit besitzt der flüssige Sauerstoff ein bedeutendes Absorptionsvermögen. Die beiden stärksten Banden stimmen genau mit den tellurischen Absorptionen des Sonnenspectrums α und δ überein. Hieraus ist der Schluss gerechtfertigt, dass es der irdische Sauerstoff ist, welcher jene Absorptionsstreifen veranlasst. Die andern Streifen sind bei der relativen Schwäche des Sonnenspectrums nicht nachweisbar. Aus EGOROFF's und OLSZEWSKI's Versuchen ergiebt sich, dass die Absorptionsspectren des gasförmigen und flüssigen Sauerstoffs mit einander übereinstimmen.

Atomgewicht des Sauerstoffs. Nach den genauen Ermittelungen von REGNAULT ist die Dichte des Wasserstoffs, auf Luft bezogen, 0·06926, diejenige des Sauerstoffs 1·10563, also folgt für Sauerstoff, wenn Wasserstoff = 1 gesetzt wird, die Zahl 15·96 als Vol.-Gew. GAY-LUSSAC und A. VON HUMBOLDT fanden,

dass Wasserstoff und Sauerstoff sich genau im Verhältniss von 2 Vol. zu 1 Vol. verbinden.

BERZELIUS, sowie DULONG (48) stellten die gewichtsprocentische Zusammensetzung des Wassers fest, indem sie Kupferoxyd mittelst Wasserstoffgas reducirten und das erhaltene Metall, sowie das entstandene Wasser wogen. Aus diesen Daten ergab sich, dass auf 1 Gew.-Thl. Wasserstoff 8 Gew.-Thle. Sauerstoff im Wasser enthalten sind. Wenn nun das Gewicht der zwei das Wassermolekül bildenden Raumtheile Wasserstoff gleich 2 gesetzt wird, so ist das Gewicht des einen Theiles Sauerstoff gleich 16.

DUMAS (49) fand indessen (1842) nach derselben Methode, aber unter Anwendung vieler Vorsichtsmaassregeln, dass im Wasser 2 Gew.-Thle. Wasserstoff mit 15·96 Gew.-Thln. Sauerstoff verbunden sind. Zu demselben Resultate kamen ERDMANN und MARCHAND (50) (1842). Diese Zahl 15·96 stimmt völlig überein mit der aus den Volumgewichten beider Gase berechneten. Sie bezeichnet das Atomgewicht des Sauerstoffs, bezogen auf Wasserstoff als Einheit. Für viele stöchiometrische Berechnungen wird die Zahl auf 16 abgerundet.

In seinen Verbindungen ist der Sauerstoff stets zweiwerthig.

Chemische Eigenschaften.

Der Sauerstoff hat grosse chemische Verwandtschaft zu fast allen andern Elementen; von sämmtlichen, mit Ausnahme des Fluors, sind Sauerstoffverbindungen bekannt. Die Vereinigung erfolgt mit einigen Elementen bei gewöhnlicher Temperatur; meistens aber ist eine Erwärmung erforderlich. Den Vorgang der Verbindung nennt man Oxydation, das Produkt ein Oxyd. Bei Elementen, die sich in mehreren Verbindungsverhältnissen mit Sauerstoff vereinigen, unterscheidet man Oxydul, Suboxyd, Oxyd, Sesquioxyd, Superoxyd, oder man wendet die Bezeichnungen Mono-, Di-, Trioxyd u. s. w. an.

Die Oxydation geht immer unter Entwicklung von Wärme vor sich. Häufig ist diese so bedeutend, dass Lichtentwicklung, ein Erglühen des oxydirt werdenden Körpers oder des Oxyds, eintritt. Nicht nur die Elemente vereinigen sich unter solchen Umständen mit Sauerstoff, sondern auch sauerstofffreie oder solche sauerstoffhaltige Verbindungen von Elementen, welche noch sauerstoffreichere Oxyde zu bilden vermögen. Wenn diese Reaction unter erheblicher Wärme- und Lichtentwicklung stattfindet, so nennt man sie Verbrennung. Stets besteht eine solche, wie LAVOISIER zuerst 1777 gelehrt hat, in der Verbindung der Elemente des Brennmaterials mit Sauerstoff. Dass die Verbrennung der brennbaren Körper in reinem Sauerstoffgas viel lebhafter erfolgt, als mit dem Sauerstoff der Luft, ist leicht begreiflich, da im letzteren Fall der Sauerstoff stark mit dem inerten Stickstoff verdünnt ist. In seinem »*Mémoire sur la combination des chandelles dans l'air atmosphérique et dans l'air éminemment respirable*« (*Acad. des sciences*, 1777, pag. 195) stellt LAVOISIER folgende Sätze auf: 1. Die atmosphärische »Mofette« (Stickstoff), welche drei Viertel der atmosphärischen Luft ausmacht, trägt nichts zu den Erscheinungen der Verbrennung bei. 2. An der Verbrennung nimmt nur derjenige Theil der reinen Luft Antheil, welchen BR. PRIESTLEY dephlogistisirte Luft genannt hat, und welche zu einem Viertel in der atmosphärischen Luft enthalten ist. 3. Nur zwei Fünftel dieser reinen Luft werden durch die Verbrennung von Kerzen in gasförmige Kreidesäure verwandelt; die andern drei Fünftel bleiben mit der atmosphärischen Mofette vereinigt, indem die Verbrennung nicht die Kraft ausübt, sie davon zu trennen. 4. Phosphor hat eine weit grössere

Brennkraft als Kerzen, da er der atmosphärischen Luft vier Fünftel der darin enthaltenen reinen Luft entziehen kann.

Nicht allein bei der Vereinigung von Sauerstoff mit brennbaren Körpern tritt Licht- und Wärmeentwicklung auf. Auch bei anderen chemischen Verbindungen findet diese Erscheinung statt. Phosphor, Quecksilber u. s. w. vereinigen sich mit Chlor, Natriumoxyd mit Kohlensäuregas, Kupfer mit Schwefeldampf unter Feuer- oder Glüherscheinung. Zweckmässig beschränkt man indessen den Begriff der Verbrennung auf den Oxydationsprocess, die Verbindung des brennbaren Körpers mit Sauerstoff.

Obgleich bei der Vereinigung der verschiedenen Körper mit Sauerstoff immer je die gleiche absolute Wärmemenge entwickelt wird, kann diese unter Umständen der Beobachtung sich entziehen, wenn nämlich der Oxydationsprocess sich auf einen langen Zeitraum erstreckt oder die Wärme durch gute Leiter rasch entfernt wird. Dann findet auch keine Lichtentwicklung statt. Eisen, welches in angewärmtem Zustande in reinem Sauerstoffgas mit lebhafter Lichtentwicklung verbrennt, wird in Berührung mit Luft, d. i. verdünntem Sauerstoff, bei gewöhnlicher Temperatur und in Gegenwart von Feuchtigkeit nur langsam und ohne Lichterscheinung in Rost, d. h. in wasserstoffhaltiges Eisenoxyd verwandelt. Man unterscheidet demgemäss die letztere Oxydation als langsame Verbrennung von der lebhaften Verbrennung.

Damit die Vereinigung eines Körpers mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwicklung, also als lebhafte Verbrennung stattfinde, muss demselben in der Regel eine gewisse höhere Temperatur vorher ertheilt werden. Dieser Wärmegrad, der bei verschiedenen Körpern verschieden ist, wird die Entzündungstemperatur genannt. Die bei der Verbrennung frei werdende Wärmemenge bedingt die Verbrennungstemperatur. Liegt diese, was in der Regel der Fall ist, höher als die Entzündungstemperatur, so brennt der einmal entzündete Körper bei genügendem Sauerstoff- oder Luftzutritt ohne weiteres fort. Durch rasche Entziehung der bei der Verbrennung frei werdenden Wärme kann aber die Temperatur des brennenden Körpers unter die Entzündungstemperatur sinken; alsdann erlischt der Körper. So erlischt eine glühende Kohle, wenn man sie auf eine die Wärme gut leitende Metallplatte legt, eine Kerzenflamme, wenn sie von einer Kupferdrahtspirale umgeben wird.

Manche Körper vereinigen sich direkt, ohne vorhergehende Temperaturerhöhung, mit Sauerstoff; so der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur, vorausgesetzt, dass der Druck des Gases erheblich unter 760 Millim. Quecksilberhöhe ist (Leuchten des Phosphors). An feuchter Luft kann Phosphor sich entzünden, wenn er von einem schlechten Wärmeleiter, z. B. Baumwolle, umgeben ist. Von zusammengesetzten Körpern oxydiren sich bei gewöhnlicher Temperatur z. B. Stickoxydgas, Phosphorwasserstoffgas PH_3, die Hydroxydule des Eisens und Mangans, Kupferchlorür in ammoniakalischer Lösung, die Sulfide der Alkali, und Erdalkalimetalle, Indigweiss, pyrogallussaures Alkali, Natriumhydrosulfit u. s. w. Manche dieser Körper werden deshalb in der Gasanalyse, auch für technische Zwecke, zur Absorption des Sauerstoffgases benutzt.

Uebrigens hat die physikalische Beschaffenheit der Körper einen grossen Einfluss auf ihre Verbindungsenergie gegenüber dem Sauerstoff. Phosphor, der durch Verdunstung seiner Schwefelkohlenstofflösung in den Zustand feiner Vertheilung gebracht wird, entzündet sich fast augenblicklich an der Luft. Während ein Eisen-

blech an feuchter Luft sich nur langsam mit Rost bedeckt, wird Eisen in sehr fein vertheiltem Zustand, wie man es z. B. durch Reduction von Eisenoxyd mittelst Wasserstoff erhält (Eisen-Pyrophor), sofort entzündet, wenn es mit Luft in Berührung kommt, und verbrennt unter Glüherscheinung zu Eisenoxyd. Ebenso verhalten sich die Alkalisulfide, die man durch Reduction der Sulfate mittelst überschüssiger Kohle bei möglichst niedriger Temperatur erhält (HOMBERG's, GAY-LUSSAC's Pyrophor). Solche fein vertheilte Körper verdichten in ihren Poren grosse Mengen von Gasen, wobei eine der Verdichtung entsprechende Menge Wärme frei wird. Infolge dessen kann der Körper in Berührung mit Sauerstoff die Entzündungstemperatur erreichen.

Athmungsprocess. Die Athmung der Thiere ist eine langsame Verbrennung. Gewisse Bestandtheile des Organismus werden oxydirt, wobei als letzte Oxydationsprodukte Kohlensäure und Wasser auftreten. Diese Oxydationen werden vermittelt durch das Blut, speciell durch die rothen Blutkörperchen, indem das Blut einerseits den eingeathmeten Sauerstoff in Form einer losen Verbindung mit dem Blutfarbstoff, als Oxyhämoglobin, den äussersten Capillaren der Gewebe zuführt und die hier entstandenen Verbrennungsprodukte, also besonders die Kohlensäure, wesentlich vom Plasma absorbirt, wieder abführt. Das aus dem Körper zurückkehrende venöse Blut wird von der rechten Herzhälfte, der rechten Vor- und Herzkammer aufgenommen und von da in die Lungen gedrückt. Hier kommt es in Berührung mit der eingeathmeten Luft, von der es nur durch die Wände der zahllosen Luftzellen, der Bronchien, getrennt ist. Hier findet eine Diffusion durch die Membrane statt; der Sauerstoff nimmt den Platz der Kohlensäure in dem venösen Blut ein und wird von den Blutkörperchen fixirt, während die Kohlensäure in die Lungenbläschen eintritt und durch die Exspiration aus dem Körper entfernt wird. Dieser Austausch ist von einem deutlichen Farbenwechsel begleitet; die dunkelrothe Farbe des venösen verwandelt sich in die hellrothe des arteriellen Blutes. Dies mit frischem Sauerstoff beladene Blut gelangt in die linke Vor- und Herzkammer und beginnt von da aus wieder den Kreislauf durch den Körper. Hierbei tritt der umgekehrte Farbenwechsel ein, indem das Blut in den Geweben seinen Sauerstoff zur Ausführung der Oxydationen abgiebt und Kohlensäure dafür aufnimmt. Wie bei jeder Verbrennung wird auch hier Wärme entwickelt; diese ununterbrochen stattfindenden langsamen Verbrennungen sind die Quellen der thierischen Wärme, welche den betreffenden Organismen eine höhere Temperatur verleiht, als die der Umgebung ist. Da die Oxydationen ausserhalb des Körpers bei der Körpertemperatur nicht hervorgebracht werden können, so ist es wahrscheinlich, dass der Sauerstoff aus den rothen Blutkörperchen in seiner activeren Form als Ozon entweicht.

Die Athmungsvorgänge waren lange Zeit hindurch nicht erkannt. JOHN MAYOW, welcher das Vorhandensein eines *Spiritus nitro-aëreus* in der Luft annahm, der sich beim Verbrennen der Körper mit diesen vereinige, erkannte auch (1675), dass dieser selbe *Spiritus nitro-aëreus* von den Thieren absorbirt wurde, welche er in einer abgegrenzten Atmosphäre leben liess. Aber die chemische Bedeutung desselben blieb ihm unbekannt; wurde doch erst lange nachher, 1757, von BLACK die Gegenwart der Kohlensäure in der ausgeathmeten Luft nachgewiesen. Erst LAVOISIER sprach es im Jahre 1777 deutlich aus, dass, wie beim Brennen einer Kerze, so auch beim Athmen der Thiere in einem abgeschlossenen Luftraum, die Lebensluft (der Sauerstoff) verschwinde und die zurückbleibende Luft die Verbrennung nicht mehr zu unterhalten vermöge, da

sie mit fixer Luft oder Kreidesäure (Kohlensäure) beladen sei, während von der ursprünglichen Luft wesentlich nur die atmosphärische Mofette (Stickstoff) zurückbleibe.

Lavoisier erkannte auch, dass die Verbrennung innerhalb des Organismus die Quelle der thierischen Wärme sei, und in Gemeinschaft mit Laplace konnte er sogar die Menge Wärme berechnen, welche der Oxydation des in der ausgeathmeten Kohlensäure enthaltenen Kohlenstoffs entsprach. Ferner fand er, dass nicht der gesammte bei der Respiration absorbirte Sauerstoff in der ausgeathmeten Kohlensäure enthalten sei, und er schloss richtig, dass ein Theil desselben sich mit Wasserstoff zu Wasser vereinige.

Wo der Sitz der Verbrennungen sei, ob in der Lunge oder in den Geweben, konnte Lavoisier bei den damaligen physiologischen Kenntnissen nicht feststellen. Erst Magnus (51) zeigte im Jahre 1837 durch eine Untersuchung der Gase, welche in der Luftleere sich aus dem Blut entwickeln, dass das arterielle Blut mehr Sauerstoff und weniger Kohlensäure entliess, als das venöse Blut. Claude Bernard wies nach, dass das in die Lunge eintrende venöse Blut wärmer sei, als dasjenige, welches dieses Organ verlässt, dass hier also keine Verbrennung stattfindet.

Aus den im Pettenkofer'schen Respirationsapparat angestellten Versuchen von Pettenkofer und Voit geht hervor, dass ein erwachsener Mensch im Mittel stündlich 420 Liter Luft, d. h. 84 Liter Luftsauerstoff einathmet. Von dieser Menge werden 62 Liter wieder ausgeathmet; also 22 Liter werden im Organismus verwendet. In derselben Zeit werden 18·5 Liter Kohlensäure ausgeathmet. Da in dieser Menge das gleiche Volumen Sauerstoff enthalten ist, so bleiben 3·5 Liter Sauerstoff, welche zur Bildung anderer Produkte als Kohlensäure verbraucht worden sind. Diese sind vornehmlich Wasser, dann Harnstoff und manche andere Verbindungen, die vom Organismus ausgeschieden werden. Die Menge Wasser, die bei einem Erwachsenen auf dem Wege der Respiration entweicht, beträgt durchschnittlich 20·8 Grm. pro Stunde. Diese Menge rührt theils von der Verbrennung des Wasserstoffs in den Geweben her, theils entstammt sie dem in den Körper eingeführten Wasser (vergl. d. Artikel Athmung in Bd. II, pag. 60, und Atmosphäre, ibid., pag. 95 f.).

Die Vereinigung des Sauerstoffs mit den Elementen erfolgt in den weitaus meisten Fällen unter Entwicklung von Wärme. Die Menge Wärme, welche bei der Oxydation einer bestimmten Menge eines Körpers frei wird, ist für jedes Oxyd eine constante Grösse. In je kürzerer Zeit diese Menge entwickelt wird, d. h. je rascher die Oxydation verläuft, um so höher steigt die Temperatur der Oxydationsprodukte. Für viele Oxyde sind diese Wärmemengen auf calorimetrischem Wege bestimmt worden. Eine direkte Bestimmung ist freilich nicht immer ausführbar, aber dann kann meistens eine Berechnung zur Kenntniss der sogen. Wärmetönung führen. In den folgenden Tabellen nach Berthelot und Thomson sind die Bildungswärmen der hauptsächlichsten Oxyde angegeben. Die Zahlen bedeuten sogen. grosse Calorien, d. h. diejenigen Wärmemengen, welche erforderlich sind, um die Temperatur von 1 Kgrm. Wasser um 1° C. zu erhöhen, und sie beziehen sich auf diejenigen Gewichtsmengen der sich vereinigenden Körper, welche durch deren Atomgewicht in Gramm ausgedrückt werden. Verbindungen und Bestandtheile sind auf den Zustand bezogen, in welchem sie sich bei 15° befinden.

Namen	Componenten	Verbindung	Mol.-Gew.	Wärmetönung, wenn die Verbindung ist			
				gasförmig	flüssig	fest	gelöst
Wasser	$H_2 + O$	H_2O	18	+58·2	+ 69·0	+ 70·4	—
Wasserstoffsuperoxyd	$H_2 + O_2$	H_2O_2	34	—	—	—	+ 47·4
Stickoxydul	$N_2 + O$	N_2O	44	−20·6	− 16·2	—	—
Stickoxyd	$N + O$	NO	30	−21·6	—	—	—
Salpetrigsäureanhydrid	$N_2 + O_3$	N_2O_3	76	−22·2	—	—	− 8·4
Untersalpetersäure	$N + O_2$	NO_2	92	− 5·2	+ 3·1	—	—
Salpetersäureanhydrid	$N_2 + O_5$	N_2O_5	108	− 1·2	+ 3·6	+ 11·8	+ 28·6
Salpetersäure	$N_2 + O_5 + H_2O$	$2HNO_3$	126	− 0·2	+ 14·2	+ 15·4	+ 28·6
	$N + O_3 + H$	HNO_3	63	+34·4	+ 41·6	+ 42·2	+ 48·8
Salpetersäurehydrat	$NO_3H + 2H_2O$	$NO_3H + 2H_2O$	99	—	+ 5·0	—	—
Thioschwefelsäure	$S_2 + O_2 + H_2O$	$H_2S_2O_3$	114	—	—	—	+ 68·9
Hydroschweflige Säure	$S + O + H_2O$	H_2SO_2	66	—	—	—	+ 10·9
Dithionsäure	$S_2 + O_5 + H_2O$	$H_2S_2O_6$	162	—	—	—	+206·6
Tetrathionsäure	$S_4 + O_5 + H_2O$	$H_2S_4O_6$	226	—	—	—	+202·6
Schwefligsäureanhydrid	$S + O_2$	SO_2	64	+69·2	—	—	+ 76·8
Schwefelsäureanhydrid	$S + O_3$	SO_3	80	+91·8	—	+103·6	+141·0
Schwefelsäure	$SO_2 + O + H_2O$	H_2SO_4	98	—	+ 54·4	—	+ 72·0
desgl.	$S + O_3 + H_2O$	—	98	—	+124·0	+124·8	+141·0
desgl.	$S + O_4 + H_2$	—	98	—	+193·0	+193·8	+210·0
Schwefelsäurehydrat	$SO_4H_2 + H_2O$	$SO_4H_2 + H_2O$	116	—	+ 6·2	+ 9·2	—
Perschwefelsäure (Schwefelheptoxyd)	$S_2 + O_7$	S_2O_7	176	—	—	—	+253·2
	S_2O_6 gel. $+ O$	S_2O_7	176	—	—	—	− 6·72
Selenigsäureanhydrid	$Se + O_2$	SeO_2	111·5	—	—	+ 57·6	+ 56·8
Selensäure	$Se + O_3 + HO$	H_2SeO_4	145·5	—	—	—	+ 77·2
Tellurigsäureanhydrid	$Te + O_2$	TeO_2	160	—	—	—	+ 81·2
Tellursäure	$Te + O_3 + H_2O$	H_2TeO_4	194	—	—	—	+107·0
Unterphosphorige Säure	$P_2 + O + 3H_2O$	$2H_3PO_3$	132	—	+ 70·0	+ 74·8	+ 74·4
Phosphorige Säure	$P_2 + O_3 + 3H_2O$	$2H_3PO_3$	164	—	+244·2	+250·2	+250·0
Phosphorsäureanhydrid	$P_2 + O_5$	P_2O_5	142	—	—	+363·8	+405·4
desgl. krystallisirt	P_2O_5 amorph	P_2O_5	142	—	—	+ 6·6	—
Phosphorsäure	$P_2 + O_5 + 3H_2O$	$2H_3PO_4$	196	—	+395·0	+400·0	+405·4
Arsenigsäureanhydrid	$As_2 + O_3$	As_2O_3	198	—	—	+154·6	+147·0
Arsensäureanhydrid	$As_2 + O_5$	As_2O_5	230	—	—	+219·4	+225·4
Borsäure (B amorph)	$B_2 + O_3$	B_2O_3	70	—	—	+312·6	+319·8
Unterchlorigsäureanhydrid	$Cl_2 + O$	Cl_2O	87	−15·2	—	—	− 5·8
Chlorsäure	$Cl_2 + O_5 + H_2O$	$2HClO_3$	169	—	—	—	− 24·0
Ueberchlorsäure	$Cl_2 + O_7 + H_2O$	$2HClO_4$	201·0	—	− 30·8	—	+ 9·8
Ueberchlorsäurehydrat	$Cl_2O_8H_2 + H_2O$	$2HClO_4 + H_2O$	237·0	—	+ 25·2	+ 17·2	—
	$Cl_2O_8H_2 + 2H_2O$	$2HClO_4 + 2H_2O$	273·0	—	—	+ 30·0	—
Unterbromigsäureanhydrid	$Br_2 + O$	Br_2O	176	—	—	—	− 12·4
Bromsäure	$Br_2 + O_5 + H_2O$	$2HBrO_3$	258	—	—	—	− 49·6
Unterjodigsäureanhydrid	$J_2 + O$	J_2O	270	—	—	—	$< -$ 5·2
Jodsäureanhydrid	$J_2 + O_5$	J_2O_5	334	—	—	+ 45·6	+ 43·8
Jodsäure	$J_2 + O_5 + H_2O$	$2HJO_3$	352	—	—	+ 48·6	+ 43·8
Ueberjodsäure	$J_2 + O_7 + H_2O$	$2HJO_4$	384	—	—	—	+ 27·0
Kohlensäure (C Diamant)	$C + O_2$	CO_2	44	+94·0	—	+100·0	+ 99·6
desgl. (C amorph)	$C + O_2$	CO_2	44	+97·06	—	+103·0	+102·6
Kohlensäure	$CO + O$	CO_2	44	68·2	—	—	—
desgl. bei 3000°	$CO + O$	CO_2	44	37·0	—	—	—

Namen	Componenten	Verbindung	Mol.-Gew.	Wärmetönung, wenn die Verbindung ist			
				gasförmig	flüssig	fest	gelöst
Kohlensäure bei 4500°	$CO + O$	CO_2	44	28·0	—	—	—
Kohlenoxyd (C Diamant)	$C + O$	CO	28	+25·8	—	—	—
desgl. (C amorph)	$C + O$	CO	28	+28·8	—	—	—
Kohlenoxysulfid (C Diamant)	$C + O + S$	COS	60	+19·6	—	—	—
desgl. (C amorph)	$C + O + S$	COS	60	+22·6	—	—	—
desgl. (C amorph)	$CO + S$	COS	60	+ 6·2	—	—	—
Kieselsäure-anhydrid (Si amorph)	$Si + O_2$	SiO_2	60	—	—	+219·2	+207·4
Kieselsäure-anhydrid (Si krystallisirt)				—	—	+211·1	—

Bildungswärme einiger Metalloxyde.

Namen	Componenten	Mol.-Gew.	Wärmetönung	
			fest	gelöst
Kaliumoxyd	$K_2 + O$	94·2	+ 97·2	+164·6
Kaliumhydroxyd	$K_2 + O + H_2O$	112·2	+129·6	+164·6
	$K + H + O$	56	+104·3	+116·8
Natriumoxyd	$Na_2 + O$	62	+100·2	+155·2
Natriumhydroxyd	$Na_2 + O + H_2O$	80	+135·6	+155·2
	$Na + H + O$	40	+102·3	+112·1
Lithiumoxyd	$Li_2 + O$	30	+140·0	+166·6
Lithiumhydroxyd	$Li_2 + O + H_2O$	48	+153·4	+166·6
	$Li + H + O$	24	+111·2	+117·8
Ammoniak	$N + H_3 + H_2O$	35	—	+ 21·0
	$N + H_5 + O$	35	—	+ 90·0
Calciumoxyd	$Ca + O$	56	+132·0	+150·1
Calciumhydroxyd	$Ca + O + H_2O$	74	+147·0	+150·1
	$Ca + H + O_2$	74	+216·0	+219·1
Strontiumoxyd	$Sr + O$	103·5	+131·4	+158·2
Strontiumhydroxyd	$Sr + O + H_2O$	122	+144·6	+158·2
	$Sr + H_2 + O_2$	122	+217·6	+227·2
Bariumoxyd	$Ba + O$	153	x*)	x + 28·0
Bariumsuperoxyd	$BaO + O$	169	+ 12·1	—
„ und Wasserstoffsuperoxyd	$BaO_2 + H_2O_2$	203	+ 10·2	—
Magnesiumhydroxyd	$Mg + O + H_2O$	58	+149·8	—
	$Mg + H_2 + O_2$	58	+218·8	—
Aluminiumhydroxyd	$Al_2 + O_3 + 3H_2O$	156	−391·6 od. +3×130·5	— —
Manganhydroxydul	$Mn + O + H_2O$	89	+ 94·8	—
Mangansuperoxydhydroxydul	$Mn + O_2 + H_2O$	105	+116·3	—
Uebermangansäure (gel.)	$Mn_2 + O_7 + H_2O$	240	—	+178
Chromsäure	$Cr_2(OH)_6 + O_3$	237	+ 6·2	+ 8·4
Eisenhydroxydul	$Fe + O + H_2O$	90	+ 68·3	—
Eisenhydroxyd	$Fe_2 + O_3 + 3H_2O$	214	+191·2 od. + 3 × 63·7	— —
Eisenoxyduloxyd	$Fe_3 + O_4$	232	+269·0 od. + 4 × 67·2	— —
	$FeO + Fe_2O_3$		+ 9·0	—

*) Die Bildungswärme der Ba-Verbindungen aus den Elementen lässt sich nicht berechnen, da keine auf metallisches Barium zu beziehende Reaction thermisch gemessen ist.

Namen	Componenten	Mol.-Gew.	Wärmetönung	
			fest	gelöst
Nickelhydroxydul	$Ni + O + H_2O$	92·8	+ 61·4	—
Nickelhydroxyd	$Ni_2 + O_3 + 3H_2O$	219	+120·38	—
Kobalthydroxydul	$Co + O + H_2O$	92·5	+ 63·4	—
Kobalthydroxyd	$Co_2 + O_3 + 3H_2O$	218·9	+149·3	—
Goldhydroxyd	$Au_2 + O_3 + H_2O$	262·7	+ 13·19	—
Zinkoxyd	$Zn + O$	81	+ 85·43	—
Zinkhydroxyd	$Zn + O + H_2O$	99	+ 82·68	—
Cadmiumhydroxyd	$Cd + O + H_2O$	146	+ 65·68	—
Bleioxyd	$Pb + O$	222·4	+ 50·3	—
Bleihydroxyd	$Pb + O + H_2O$	240	+ 53·4	—
Bleisuperoxyd	$Pb + O_2$	239	+ 63·2	—
Thalliumoxydul	$Tl_2 + O$	424	+ 42·24	+ 40·0
Thalliumhydroxydul	$Tl_2 + O + H_2O$	441	+ 46·2	+ 40·0
	$Tl_2 + H_2 + O_2$	441	+115·2	+109·0
Thalliumsuperoxydhydrat	$Tl_2 + O_3 + 3H_2O$	510	+ 86·04	—
Kupferoxydul	$Cu_2 + O$	142·8	+ 40·81	—
Kupferoxyd	$Cu + O$	79·4	+ 37·16	—
Kupferhydroxyd	$Cu + O + H_2O$	97·4	+ 36·8	—
Zinnhydroxydul	$Sn + O + H_2O$	147	+ 68·09	—
Zinnhydroxyd	$Sn + O_2 + H_2O$	168	+133·49	—
Quecksilberoxydul	$Hg_2 + O$	416	+ 42·2	—
Quecksilberoxyd	$Hg + O$	216	+ 30·6	—
Silberoxyd	$Ag_2 + O$	232	+ 5·9	—
	$Ag_4 + O_3$	480	+ 21·0	—
Platinoxyd	$Pt + O$	214	+ 15	—
Palladiumhydroxyd	$Pd + O + H_2O$	122	+ 22·71	—
Palladiumbioxyd	$Pd + O_2 + H_2O$	158	+ 30·4	—
Wismuthoxyd	$Bi + O_3$	239	+ 69·1	—
Antimonoxyd	$Sb_2 + O_3$	288	+166·0	—
Prismatisches Antimonoxyd in oktaëdrisches	Sb_2O_3	288	+ 1·2	—
Antimonsäure	$Sb_2 + O_3 + 3HO_2$	160	+114·4	—

Viele dieser Zahlen sind durch Rechnung gefunden worden, z. B. die Oxydationswärme beim Uebergange von Kohlenstoff zu Kohlenoxyd, d. h. die Bildungswärme des Kohlenoxyds auf folgende Weise. Durch unmittelbare Messung ist die Bildungswärme der Kohlensäure aus den Elementen festgestellt:

$$C + 2O = CO_2 + 97{\cdot}06 \text{ Cal.}$$

ebenso durch calorimetrischen Versuch die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds

$$CO + O = CO_2 + 68{\cdot}2 \text{ Cal.}$$

Durch Subtraction der untern von der obern Gleichung findet man:

$$C + 2O - CO - O = 28{\cdot}86 \text{ Cal.}$$

oder

$$C + O = CO + 28{\cdot}86 \text{ Cal.}$$

Um die Menge Wärme zu berechnen, welche durch Verbrennung eines zusammengesetzten Körpers, eines Kohlenwasserstoffs z. B., entwickelt wird, muss man die Calorien, welche die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff für sich bei der Verbrennung liefern, addiren und von dieser Summe die Bildungswärme der Verbindung abziehen. Ein Molekül Methan, CH_4, liefert bei der Verbrennung 1 Mol. Kohlensäure und 2 Mol. Wasser.

Die Bildungswärme von 1 Mol. Kohlensäure ist . . .	97·06	Cal.
„ „ „ 2 Mol. Wasser ist .	$2 \times 69 = 138$	„
Summa	235·06	Cal.
Die Bildungswärme des Methans beträgt	18·5	„
folglich Verbrennungswärme des Methans	= 216·56	Cal.

Durch direkten calorimetrischen Versuch wurden als Verbrennungswärme bei constantem Druck 213·5 Cal. gefunden.

Um Sauerstoff auf oxydable Körper zu übertragen, kann man verschiedene Mittel je nach der Natur des Körpers und je nach der beabsichtigten Intensität der Oxydation anwenden.

Am einfachsten ist es, den Körper mit Sauerstoff oder selbst mit Luft in Berührung zu bringen. Schon oben wurde erwähnt, dass gewisse Körper, wie Phosphor, trocknende Oele, Indigweiss u. a. bereits bei gewöhnlicher Temperatur Oxydation erleiden. Andere Körper, wie viele Metalle, Eisen, Kupfer, Zinn, Blei, Kohle und die organischen Stoffe, welche in die letzten Oxydationsprodukte übergeführt werden sollen, bedürfen der Anregung durch vorhergehende Wärmezufuhr.

Will man die Oxydation organischer Stoffe gelinder verlaufen lassen, so muss man zu andern Mitteln greifen. Eine Flüssigkeit kann man mit Platinmohr oder einem gleichwirkenden pulverförmigen Körper versetzen, welcher die Eigenschaften hat, Sauerstoff in seinen Poren zu verdichten, der dann in diesem condensirten Zustande energisch auf den oxydablen Körper einwirken kann. Auf diese Weise kann man Alkohole in Aldehyde und selbst organische Säuren überführen.

Häufiger verfährt man so, dass man den zu oxydirenden Körper mit einem Gemisch zusammenbringt, welches Sauerstoff entwickeln kann, wie Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, Kaliumbichromat und Schwefelsäure, oder dass man leicht zersetzliche, hoch oxydirte Körper, wie Kaliumpermanganat, Salpetersäure, Chromsäureanhydrid, Wasserstoffsuperoxyd und dergl. einwirken lässt.

Analytisches Verhalten.

Diejenigen Gase, welche nicht brennbar sind und von Kalilauge nicht absorbirt werden, sind Sauerstoff, Stickoxydul, Stickstoffoxyd und Stickstoff. Von diesen sind der Sauerstoff und das Stickoxydul fähig, die Verbrennung brennender Körper lebhaft zu unterhalten.

Die beiden letzteren Gase kann man dadurch von einander unterscheiden, dass man in die das Gas enthaltende Endiometerröhre Stickoxydgas eintreten lässt. Dieses bildet mit Sauerstoff sofort rothbraune salpetrige Dämpfe. Oder man führt eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure ein, welche den Sauerstoff sofort absorbirt. Mittelst dieser Reactionen kann man den Sauerstoff auch im Gemisch mit andern Gasen nachweisen, nachdem die durch Kalilauge absorbirbaren Gase aus dem Gemisch entfernt worden sind.

Zur quantitativen Bestimmung des Sauerstoffs kann man denselben mittelst Kaliumpyrogallats absorbiren, oder auch mittelst eines Stückes Phosphor, das man so lange mit dem Gasgemisch in Berührung lässt, bis der Phosphor aufhört, im Dunkeln zu leuchten.

Ueber die Analyse der Luft s. den Art. Atmosphärische Luft in Bd. II, pag. 73 f.

Wenn der zu bestimmende Sauerstoff nicht in freiem Zustande vorhanden ist, so kann man denselben, wenn man mit Metalloxyden zu thun hat, häufig durch Einwirkung von Wärme auf die letzteren gasförmig entwickeln und auf-

fangen. Oder man zersetzt das Oxyd, indem man in der Wärme einen Strom trocknes Chlorgas darüber leitet, wobei das Chlorid des Metalls entsteht und der Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird. Metalloxyde, wie Thonerde und Chromoxyd, welche der Einwirkung des Chlors widerstehen, werden innig mit Kohle gemischt und dann im Chlorstrom erhitzt. In diesem Falle entwickelt sich der Sauerstoff nicht als solcher, sondern in Form von Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Viele Oxyde kann man durch Erhitzen mit reducirenden Gasen in Metall überführen. Bei Anwendung von Wasserstoff bildet der Sauerstoff Wasser, bei Anwendung von Kohlenoxyd Kohlensäure. Jenes fängt man in einem gewogenen Chlorcalciumrohr, diese in einem LIEBIG'schen Kaliapparat auf. Man kann das Metalloxyd auch durch Glühen mit Kohle reduciren, wobei der Sauerstoff als Kohlenoxyd oder Kohlensäure entweicht.

Bei der Analyse sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen wird der Sauerstoff in der Regel als Differenz zwischem dem Gewicht der angewandten Substanz und der Summe der vorher bestimmten Gewichte der anderen Bestandtheile berechnet (vergl. den Art. Analyse, Bd. I, pag. 599).

Anwendung des Sauerstoffs.

Es wurde bereits hervorgehoben, dass der Sauerstoff unerlässlich für die Verbrennungen und die Respirationsprocesse der Organismen ist. Die Entwicklung des Lebens sowohl, als auch eine jede Industrie ist an den Sauerstoff geknüpft. Nicht allein als Wärmeerzeuger, sondern auch wegen anderer, langsamer Oxydationsvorgänge spielt der Sauerstoff im Haushalt der Natur, wie in den industriellen Gewerben eine wichtige Rolle. Wir erwähnen die Gährungs- und Verwesungsprocesse, durch welche die Abfallstoffe der organischen Natur in die letzten Oxydationsprodukte, in Kohlensäure und Wasser, übergeführt werden und in dieser Form wieder zur Bildung pflanzlicher Substanz verwendbar werden, die Rasenbleiche, durch welche die pflanzlichen Textilstoffe von färbenden Verunreinigungen befreit werden, die Schwefelsäurebildung u. a.

Wenn man in den Gewerben den Sauerstoff frei von dem verdünnenden Mischungsbestandtheil, dem Stickstoff, anwenden könnte, so würden die Oxydationsprocesse, vor allem die Verbrennungen, sich mit viel grösserer Intensität ausführen lassen. Die oben angegebenen Verfahren vermögen indessen bis jetzt noch nicht den Sauerstoff in grossen Mengen zu einem so billigen Preise zu liefern, dass er eine allgemeine Anwendung finden könnte. Daher wird dies Gas zur Zeit nur für einige bestimmte Zwecke gebraucht.

Es dient zur Verbrennung von Wasserstoff und Leuchtgas, um hohe Wärmegrade zu erzeugen, wie sie z. B. zum Schmelzen des Platins und zur Erzeugung intensiven Lichts mit Hilfe von Glühkörpern erforderlich sind.

THORNE empfiehlt den Sauerstoff zum Bleichen von Papierzeug, sowie zur Reinigung des Leuchtgases. Durch eine Beimischung von Sauerstoff zu dem zu reinigenden Leuchtgas kann die Arbeit in den Eisenoxyd-Reinigern continuirlich gemacht werden. Eine andere Anwendung des Sauerstoffs ist die zum Altmachen von spirituosen Getränken. Ferner wird der Sauerstoff zur Vereinigung mit Schwefligsäureanhydrid unter Anwendung sogen. Contactsubstanzen benutzt, um Schwefligsäureanhydrid und rauchende Schwefelsäure zu bereiten.

Man hat mit Erfolg versucht, in geschlossenen Arbeitsräumen, wo die Luft nicht erneuert werden kann, die Respirabilität durch Sauerstoff-Zufuhr aufrecht zu erhalten. Ein besonders für Feuerwehrleute bestimmter, von LÖWENTHAL er-

fundener Apparat ist so eingerichtet, dass die ausgeathmete Luft durch ein Rohr in eine Kammer des auf dem Rücken getragenen Apparats geleitet wird, in dem sich Tücher, mit Kalkwasser getränkt, befinden. Hier wird die ausgeathmete Kohlensäure zurückgehalten. Dann gelangt die Luft in eine Abtheilung, die mit poröser sauerstoffbeladener Holzkohle angefüllt ist. Infolge des durch die Kohlensäureabgabe verminderten Drucks nimmt die Luft hier wieder Sauerstoff auf, passirt dann noch ein feuchtes Tuch, und kann dann wieder eingeathmet werden.

Man hat ferner empfohlen, bei Besteigungen hoher Berge und bei Luftballonfahrten in grosse Höhe comprimirtes Sauerstoffgas wie eine Nahrungsmittelpräserve mitzunehmen.

Eine therapeutische Anwendung des Sauerstoffs in Form von Inhalationen ist bei verschiedenen Krankheiten, wie Asthma, Zuckerharnruhr, Cholera, sowie als Gegenmittel bei Chloroformvergiftung, vorgeschlagen worden, ohne dass indessen erhebliche und zweifellose Erfolge zu verzeichnen wären.

Ozon.

Den eigenthümlichen Geruch, der bei Blitzschlägen auftritt und sich in der Umgebung von in Thätigkeit befindlichen Elektrisirmaschinen verbreitet, nahm VAN MARUM im Jahre 1785 sehr deutlich an solchem Sauerstoff wahr, der in einer geschlossenen Röhre der Einwirkung der Elektricität ausgesetzt war. Er beobachtete auch, dass das so behandelte Gas sich leicht mit Quecksilber zu vereinigen vermochte.

Diese Beobachtung fand keine besondere Beachtung und war vergessen, als SCHÖNBEIN (52) im Jahre 1840 fand, dass der durch Elektrolyse des Wassers frei gemachte Sauerstoff die Eigenschaften des nach VAN MARUM elektrisirten Sauerstoffs besass. Das Gas zeigte denselben Geruch wie dieser und oxydirte Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur, auch viele andere Körper; namentlich wurde beobachtet, dass er Jodkalium zersetzte, indem Jod in Freiheit gesetzt wurde. Diese Reaction benutzte SCHÖNBEIN zum Nachweis des neuen Stoffes, dem er wegen seines Geruches den Namen Ozon gab (ὄζειν, riechen). SCHÖNBEIN hielt anfangs diesen Körper für ein Wasserstoffoxyd von noch grösserem Sauerstoffgehalt als dem des Wasserstoffsuperoxyds. Dieser Ansicht schlossen sich viele Chemiker an. Die VAN MARUM'sche Beobachtung wurde so erklärt, dass der in der Röhre eingeschlossene Sauerstoff stickstoffhaltig gewesen sei und dass der Geruch von der bei Durchgang der elektrischen Funken entstandenen salpetrigen Säure herrühre.

MARIGNAC und DE LA RIVE stellten indessen fest, dass durch Einwirkung der Elektricität auf reinen, von Wasserstoff wie von Stickstoff durchaus freien Sauerstoff Ozon entstehe. Daraus ging hervor, dass das Ozon Sauerstoff in einem besonderen, activen Zustand ist. Zweifel an der Richtigkeit dieses Schlusses, die ihren Grund in der Schwierigkeit, ganz reinen Sauerstoff zu erlangen, und in der sehr geringen, relativen Menge des entstandenen Ozons hatten, wurde durch FREMY und E. BECQUEREL beseitigt, denen es gelang, die ganze Menge eines bestimmten Volumens Sauerstoff, einerlei, nach welchem Verfahren derselbe dargestellt war, in Ozon überzuführen. Zu dem Zwecke wurden Körper, welche Ozon absorbiren können, wie Jodkalium oder Silber, in die mit Sauerstoff gefüllte Röhre gebracht, welche alsdann zugeschmolzen wurde. Man liess nun zwischen zwei in den Glaswänden eingeschmolzenen Platindrähten so lange den elektrischen Funken überschlagen, bis die anfangs sehr glänzenden Funken fast

unsichtbar wurden. Wenn man dann die Röhre unter Wasser öffnete, so stieg dieses in die Röhre und füllte dieselbe gänzlich aus, ein Beweis, dass der gesammte Sauerstoff als solcher verschwunden und als Ozon von den Absorptionsmitteln gebunden war (53). FREMY und BECQUEREL fanden ferner, dass die in das Innere der Sauerstoffröhre hineinragenden Platindrähte nicht erforderlich waren. Wenn sich ein mit Jodkalium-Stärkekleister imprägnirtes Papier im Innern der mit Sauerstoff gefüllten, zugeschmolzenen Röhre befand, so wurde das Papier infolge der Bildung von Jod-Stärkemehl gebläut, sobald die elektrischen Funken nur die Aussenseite der Glasröhre streiften.

ANDREWS (54) fand dann, dass das Ozon durch Einwirkung der Wärme wieder in gewöhnlichen, völlig reinen Sauerstoff übergehe, in welchem nicht die geringste Spur von Wasser oder Stickstoff nachgewiesen werden konnte. Auch stellte er fest, dass bei der Elektrolyse des Wassers sich nicht Wasserstoffsuperoxyd, sondern nur eine geringe Menge Ozon bilde.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass das Ozon nichts anderes ist, als eine allotropische Modification des Sauerstoffs.

Darstellung. Ozon kann hauptsächlich erhalten werden entweder durch Einwirkung der Elektricität auf Sauerstoff, oder durch Elektrolyse des Wassers, oder durch Einwirkung von Schwefelsäure auf gewisse Superoxyde, wie Barium- oder Silbersuperoxyd, oder endlich durch langsame Oxydation verschiedener Körper, wie Phosphor, an der Luft.

Welchen Weg man auch einschlagen mag, das Gas enthält selten mehr als 0·2 Grm. Ozon im Liter.

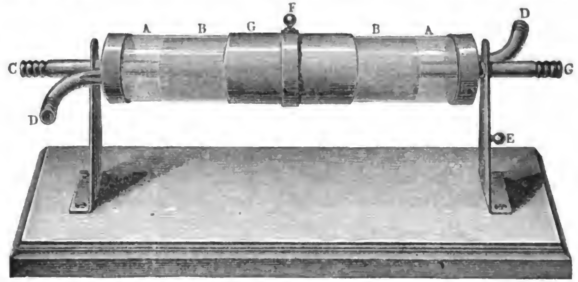
1. Bereitung von Ozon durch die Einwirkung elektrischer Entladungen auf Sauerstoff. Wenn die elektrischen Funken eine Zeit lang durch das Gas hindurchgetreten sind, so nimmt der Gehalt an Ozon nicht mehr zu, vermuthlich weil von diesem Augenblick ab durch die Wärme des Funkens ebenso viel Ozon zerstört wird, als durch die Elektricität gebildet wird.

Wenn man den Sauerstoff nicht den elektrischen Funken, sondern dunklen elektrischen Entladungen aussetzt, so wird erheblich mehr Ozon gebildet. Um dies zu bewerkstelligen, sind viele Apparate angegeben worden.

Der von L. VON BABO (55) angegebene Apparat, die BABO'sche Ozonröhre, ist folgendermaassen eingerichtet. Zwölf etwa 5 Decim. lange, sehr feine Kupferdrähte werden jeder an dem einen Ende mit einem feinen Platindrahte leitend verbunden. Jeder dieser Drähte kommt in eine dünnwandige, etwa 0·3 Millim. weite Glasröhre, aus welcher das Platinende hervorragen kann. Hinter dem Kupferdrahtende werden die Röhren zugeschmolzen, um den Platindraht herum ebenfalls. Je sechs dieser Röhren vereinigt man zu einem Bündel, indem man die feinen Platindrähte um einen stärkeren Platindraht wickelt. Beide Bündel werden dann derart in eine etwa 7 Millim. weite, 6 Decm. lange Glasröhre eingeschoben, dass das Platinende des einen Bündels nach rechts, das des andern nach links gerichtet ist, und so, dass die Röhren beider Bündel möglichst gleichmässig unter einander vertheilt sind. Die stärkeren Platindrähte beider Bündel werden seitlich durch die Wand der äusseren Röhre hindurchgeführt und umschmolzen. Diese Drähte werden mit den Enden der Pole eines Inductionsapparates in Verbindung gesetzt. Dann gehen die Entladungen von den Drähten des einen Bündels zu denen des andern Bündels durch die Glaswände der feinen Röhren und den zwischen ihnen in der äusseren Röhre hindurchgeleiteten Luftstrom hindurch. Der Uebergang der Elektricität erfolgt ohne Funken und ohne starkes Geräusch. Die Luft in der Umhüllungsröhre wird stark ozonisirt.

Ein viel gebrauchter, wirksamer Apparat ist die Ozonröhre von W. SIEMENS (56) (vom Jahre 1857), der T. WILLS (57) folgende haltbarere Form gegeben hat (Fig. 271). *AA* ist eine Glasröhre von etwa 1 Zoll Durchmesser, deren beide Enden durch messingene, auf der Innenseite gefirnisste Deckel geschlossen sind. In der Röhre befindet sich der hohle Metallcylinder *BB*, dessen Durchmesser nur um eine Kleinigkeit geringer ist als der der Röhre *AA*. Der Cylinder ist an der Aussenfläche mit Zinnfolie belegt, welches Metall von dem Ozon weniger angegriffen wird als Messing. Im Innern wird der Cylinder von kaltem Wasser durchströmt, welches durch

die Röhren *CC* zu- und abströmt. Die zu ozonisirende Luft oder das Sauerstoffgas tritt durch die Röhren *DD* ein und aus und passirt den Raum zwischen den Metallcylindern *B* und der Glasröhre *A*. Auf letzterer befindet sich ein Streifen Zinnfolie *G*. Zwischen dieser und der

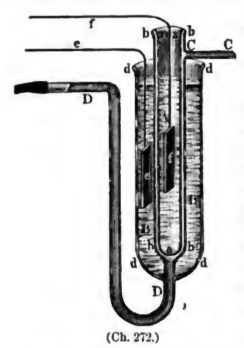


(Ch. 271.)

Aussenfläche des Metallrohres *B* tritt die Elektricität über. Die Fixirschrauben *F* und *E* dienen zur Herstellung der Verbindung mit dem Inductionsapparat.

Eine andere einfache Form hat HOUZEAU (58) der SIEMENS'schen Ozonröhre gegeben. In ein dünnwandiges, enges Glasröhr von etwa 40 Centim. Länge ist ein etwas dicker Platindraht eingeführt; um das Glasrohr ist ein anderer Platindraht spiralig gewunden. Beide Drähte stehen mit den Polen eines Inductionsapparates in Verbindung. Durch das Glasrohr lässt man einen langsamen Strom Sauerstoffgas gehen, in der Stunde etwa 1 Liter.

Eine andere von ARN. THENARD (59) angegebene Modification der SIEMENS-Röhre besteht aus drei Glasröhren von ungleicher Länge, welche in einander gesteckt sind. Das centrale, längste und an der einen Seite geschlossene Rohr enthält eine leitende Flüssigkeit. Das äusserste bildet mit dem zweiten eine Mantelumhüllung, welche ebenfalls mit leitender Flüssigkeit gefüllt ist. Eine Lösung von Antimonchloiür in Salzsäure eignet sich als guter Elektricitätsleiter dazu. Diese Lösungen bilden die Pole der Elektricitätsquelle. Der Sauerstoff geht durch den sehr schmalen Zwischenraum, welcher zwischen dem mittleren und dem zweiten sehr dünnwandigen Rohre bleibt. An den betreffenden Röhren sind geeignete Ansatzröhren für die Leitungsdrähte und den Sauerstoffzutritt angeschmolzen. Der Apparat behält sehr lange seine anfängliche Wirksamkeit bei, während Metallröhren oder mit Quecksilber gefüllte Glasröhren infolge Unebenheiten, Rauhigkeit der Glasoberfläche bald schwächer arbeiten.



(Ch. 272.)

Flüssigkeiten wendet auch WISLICENUS (60) bei nebenstehendem Apparate an. Das dünnwandige Glasrohr *aaa*, welches mit einem Gemisch gleicher Theile Wasser und concentrirter Schwefelsäure angetüllt ist, wird von dem nur wenig weiteren dünnwandigen Glasrohre *bbb* umgeben. Beide sind in dem äusseren Cylinder *ddd* angebracht, welcher ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure angefüllt ist. Durch Rohr *D* tritt Sauerstoff in langsamem Strome ein und passirt den schmalen Zwischenraum zwischen den Röhren *aaa* und *bbb*, indem er durch die Pole *ef* eines kräftigen Inductionsapparates der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt wird. Durch das Rohr *C* tritt der ozonisirte Sauerstoff aus. Ein ähnlicher Apparat ist von KOLBE (61), sowie auch von BERTHELOT (62) beschrieben worden.

Mit einem derartigen Apparate arbeitend, haben HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS (63) nachgewiesen, dass die Menge des Ozons abnimmt im Maasse als der Druck, unter welchem der

Sauerstoff steht, abnimmt, und als die Temperatur steigt. Auch wenn man die Einwirkung der elektrischen Entladung auf eine begrenzte Menge Sauerstoff eine lange Zeit fortsetzt, so nimmt der Ozongehalt ab, offenbar weil die Wände der Ozonröhren sich erwärmen.

HAUTEFEULLE und CHAPPUIS (64) haben auch untersucht, ob die Anwesenheit fremder Gase einen Einfluss auf die Ozonisirung des Sauerstoffs ausübt. Es hat sich ergeben, dass eine geringe Menge Chlor die Umwandlung verhindert. Bei Gegenwart von Stickstoff kann eine grössere Menge Sauerstoff in Ozon übergeführt werden, als wenn dieser allein für sich vorhanden ist. Bei niedrigem Druck kann das Gasgemisch soviel Ozon enthalten, wie reines Sauerstoffgas bei Atmospärendruck. Wasserstoff verhindert die Ozonbildung nicht, da Wasserstoff und Sauerstoff bei Einwirkung elektrischer Ströme von schwacher Spannung sich nicht mit einander vereinigen. Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck des Sauerstoffs ist die Menge des entstandenen Ozons grösser in Gegenwart von Wasserstoff als in Gegenwart von Stickstoff. Nach DEHÉRAIN und MAQUENNE können sich indessen die trocknen Gase in den Röhren mit einander vereinigen, und wenn ein Funken zwischen den entstandenen Wassertröpfchen überschlägt, kann eine Explosion eintreten. Auch im Gemisch mit Fluorsiliciumgas lässt Sauerstoff sich in geringem Maasse ozonisiren.

Sehr wirksame Ozonröhren fertigt neuerdings die Firma SIEMENS und HALSKE nach ihrem D. Pat. 59565 an. Bei diesen Röhren (oder auch ebenflächigen Körpern) sind beide leitenden Belegungen auf einer und derselben Seite der diëlektrischen Schicht, d. h. an der Aussenseite der Röhre, angebracht. Es ist dann nicht erforderlich, für die Leitung der inneren Belegung der früheren Apparate einen Weg nach aussen zu schaffen, was die Zerbrechlichkeit erhöht und zu Isolationsfehlern führen kann. Allerdings ist noch ein dritter leitender Körper auf der andern, innern Seite der dielektrischen Schicht erforderlich; derselbe ist aber isolirt und ohne Verbindung mit den Belegungen. Als dielektrische Körper werden nicht allein, wie bisher, Glas und Glimmer verwendet, sondern alle möglichen anderen, nicht leitenden Körper, wie Porcellan, getränktes Papier, Holz-Celluloid, Horngummi u. dergl. Wenn die Körper von Ozon angegriffen werden, so erhalten sie an den Stellen, wo sie dem Ozon ausgesetzt sind, einen Ueberzug von Paraffin. Auf diese Weise lassen sich unzerbrechliche Ozonröhren in grossem Maassstabe herstellen. Eine solche Röhre zeigt Fig. 273.

In die mit Nuten versehenen Ringe *k* aus nicht leitendem Material (Ebonit) sind Cylinder aus dielektrischem Material mit den metallischen Belegungen *a* und *b* eingesetzt. Diese umschliessen das aussen zweckmässig verzinnte Metallrohr *m*. Letzteres hat Rohrstutzen für den Luftzutritt bei *r*, für den Austritt bei *s*, und es ist mit den Löchern *f* vor bezw. hinter den Scheiben *c* und *d* versehen, damit die eintretende Luft vor dem Austritt den Zwischenraum zwischen den Röhren *a*, *b* einerseits und *m* andererseits passiren kann. Ein Kühlraum für bei *g* eintretendes, bei *h* austretendes Wasser ist in dem inneren Rohr ebenfalls durch die zwei Scheiben *c* und *d* gebildet. Verbindet man *a* und *b* mit den entgegengesetzten Polen einer geeigneten Elektricitätsquelle, so wird die den Apparat passirende Luft ozonisirt. Man kann die dielektrische Schicht auch direkt auf dem Metallrohr *m* anbringen und die äussere Mantelfläche allein aus den Metallbelegungen *a* und *b* herstellen.

(Ch. 273.)

Auf den Ozonisirungsapparat von FAHRIG sei verwiesen (65).

2. Ozonbildung durch Elektrolyse des Wassers. SCHÖNBEIN stellte 1840 fest, dass der durch elektrolytische Zersetzung des Wassers erhaltene Sauerstoff nach Ozon riecht, vorausgesetzt, dass die angewendeten Elektroden aus einem nicht oxydabeln Metall, wie Gold oder Platin, bestehen. Nach SORET (66) ist die Menge des erzeugten Ozons um so grösser, je niedriger die Temperatur der zu elektrolysirenden Flüssigkeit ist. Man benutzt hierzu ein Gemenge von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 5 bis 6 Vol. Wasser. Die Polenden einer Batterie von 10 bis 12 BUNSEN-Elementen werden nicht von Platten, sondern von feinen Platindrähten gebildet, wenigstens diejenige Elektrode, an welcher sich der Sauerstoff entwickelt. Das Gefäss mit der zu elektrolysirenden Flüssigkeit wird von einer Kältemischung umgeben. Die Elektroden tauchen in unten offene Cylinder, deren oberes Ende mit einem Hahn und Ableitrohr versehen ist.

Berthelot giebt an, dass sich nur sehr wenig Ozon bildet, wenn das Wasser nicht durch Schwefelsäure, sondern durch Phosphorsäure angesäuert ist. Nach Meidinger bildet sich bei der Elektrolyse des Wassers auch immer etwas Wasserstoffsuperoxyd (67).

3. Ozonbildung auf chemischem Wege. Ein von Houzeau (68) angegebenes Verfahren zur Darstellung von Ozon besteht in der Einwirkung von Schwefelsäure auf Bariumsuperoxyd, wobei die Erhöhung der Reactionstemperatur auf über 60° vermieden werden muss. Man lässt das Bariumsuperoxyd in Portionen in die achtfache Menge Schwefelsäuremonohydrat fallen, worauf jedesmal das Gefäss schnell mit einem das Gasableitungsrohr tragenden Glasstopfen verschlossen wird. Bei Anwendnng von ganz wasserfreiem, frisch bereitetem Bariumsuperoxyd ist die Einwirkung der Schwefelsäure langsam, so dass man oft leicht erwärmen muss. Die ersten Theile, etwa das erste Drittel des entwickelten Gases sind stark nach Ozon riechend, die letzten Theile sind reines Sauerstoffgas. Dies hat seinen Grund darin, dass die Schwefelsäure wasserhaltig geworden ist. Deshalb empfiehlt es sich auch, in einem Gefäss immer nur geringe Mengen Bariumsuperoxyd, etwa 6 Grm., zu verarbeiten.

In gleicher Weise kann man aus Kaliumpermanganat und Schwefelsäure Ozon entwickeln.

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + O_3.$$

Wenn man gepulvertes Kaliumpermanganat in einer Porzellanschale mit Schwefelsäure übergiesst und aus einem Bunsen-Brenner Leuchtgas auf die Oberfläche des Gemisches treten lässt, so entzündet sich das Leuchtgas sofort. Ebenso tritt Entflammung ein, oft unter Explosion, wenn man Terpentinöl und andere ätherische Oele, Alkohol, Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, Benzol u. dgl. mit einer geringen Menge des genannten Gemisches berührt.

Auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf trocknes Kaliumbichromat bildet sich Ozon. Ferner ist der Sauerstoff, der beim Erhitzen von krystallisirter Ueberjodsäure auf 130 bis 135° entsteht, ozonisirt; die Ueberjodsäure geht dabei in Jodsäureanhydrid über unter Entwicklung von Wasser neben dem Sauerstoff. Nach Schönbein ist der aus Bleisuperoxyd, Quecksilberoxyd, Silberoxyd, sowie aus Chloraten durch Erhitzen dargestellte Sauerstoff ozonhaltig, nach Kingzett (69) auch der durch Glühen von Mangansuperoxyd erhaltene Sauerstoff.

Auch die feinen Pulver edler Metalle, wie des Golds und Platins, welche sehr viel Sauerstoff zu absorbiren vermögen, enthalten Ozon. Bringt man solches Platinpulver in verdünnte Jodkalium-Stärkelösung, so tritt sofort Bläuung ein.

4. Ozonbildung bei langsamen Verbrennungen. Nach dem schon von Schönbein angegebenen Verfahren wird Ozon dadurch hergestellt, dass man einen langsamen Luftstrom bei etwa 20° über feuchte Phosphorstücke leitet. Das aus dem Entwickelungsballon austretende Gas wird in einem Kugelapparat mit Wasser oder schwacher Alkalilösung gewaschen, um mitgerissene phosphorige Säure zurückzuhalten. Reines und trocknes Sauerstoffgas wird nach Schönbein durch Phosphor nicht ozonisirt. Damit die Reaction stattfinde, muss der Sauerstoff feucht und verdünnt sein. Die Verdünnung kann durch ein Vacuum bewirkt werden oder auch durch Vermischen des Sauerstoffs mit Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlensäure. Auch die Temperatur ist dabei von Einfluss; bei 0° findet keine Ozonbildung statt; dieselbe beginnt bei 6 bis 8° und erreicht ein Maximum bei 15 bis 20°. Wenn die Luft oder der Sauerstoff Spuren von Ammoniak oder Aethylen enthält, so tritt keine Ozonbildung ein. Auch bei Anwesenheit von Alkohol, ätherischen Oelen, überhaupt Stoffen, welche das Leuchten des Phosphors verhindern, entsteht kein Ozon.

Ebenso wie bei der hierdurch stattfindenden Oxydation des Phosphors tritt Ozonbildung auch bei einer grossen Anzahl anderer langsamer Oxydationen ein.

Wenn man am Licht in einer Flasche Luft mit Terpentinöl durchschüttelt, so ist bald ein Ozongehalt der Luft zu bemerken. Das Ozon löst sich in dem Terpentinöl, welches dasselbe dann leicht wieder an oxydable Körper abgeben kann. Allmählich wird das Terpentinöl selber oxydirt, das in demselben gelöste Ozon verschwindet also mit der Zeit. In einer mit einem Korkstopfen verschlossenen, theilweise mit Terpentinöl gefüllten Flasche wird der untere Theil des Korkes alsbald gebleicht in Folge der Bildung von Ozon. Wie das Terpentinöl verhält sich auch Bittermandelöl; hier tritt die Oxydation aber leichter ein, indem Benzoësäure entsteht (Schönbein Auch andere ätherische Oele, wie Bergamottöl, Citronenöl u. s. w. vermögen

Sauerstoff zu absorbiren und theilweise zu ozonisiren, wenn auch nicht in dem Maasse wie Terpentinöl [KINGZETT (69)].

Auch die unter 100° siedenden Kohlenwasserstoffe des Petroleums absorbiren nach FUDAKOWSKI (70) Sauerstoff in der Form von Ozon, besonders unter dem Einfluss des directen Sonnenlichts. Nach langer Berührung mit einer grossen Menge Luft werden die Kohlenwasserstoffe in Säuren übergeführt. Beim Schütteln derselben mit Wasser entsteht dann nicht oder nicht allein Wasserstoffsuperoxyd, sondern das Wasser wird sauer und kann dann, wahrscheinlich in Folge der Anwesenheit von Ameisensäure, Silbernitrat reduciren.

5. Anderweitige Ozonbildungen. TROOST und HAUTEFEUILLE haben nachgewiesen, dass Sauerstoff in Ozon übergeht, wenn derselbe lange Zeit auf eine Temperatur von 1300 bis 1400° erhitzt wird. Wenn diese Erhitzung in einem Porzellanrohr vorgenommen wird, in dessen Innerem sich ein durch Wasser gekühltes Silberrohr befindet, so wird die äussere Seite des letztern von einer Schicht Silbersuperoxyd überzogen.

Ferner entsteht Ozon, wenn man ein sauerstoffhaltiges Gas durch den elektrischen Strom zersetzt. DEHÉRAIN und MAQUENNE (71) haben auf diese Weise aus Wasserdampf merkliche Mengen Ozon gebildet. BERTHELOT hat mit Hilfe starker Ströme Kohlensäuregas theilweise in Kohlenoxyd und Sauerstoff zersetzt, von welchem letzteren ein Drittel etwa in der Form von Ozon auftrat.

Bläst man Luft durch eine brennende Gasflamme, z. B. die eines BUNSEN-Brenners, so wird Ozon gebildet. Dies Verfahren haben RUMINE (Engl. Pat. 1363/1877), sowie LÖW (Engl. Pat. 2134/1871) (72) im Grossen ausführen wollen, um das Ozon zu Bleich- und andern Oxydationszwecken zu benutzen.

SAINT-PIERRE (73) hat beobachtet, dass Luft, welche aus den Düsen eines Ventilatorgebläses ausströmt, ozonhaltig ist, was eine Folge der im Ventilator stattfindenden Compression sein soll.

Nach SCHÖNBEIN wird Luft beim Schütteln mit Quecksilber ozonisirt.

Auch beim Verbrennen von Wasserstoff, also bei der Bildung von Wasser, entsteht Ozon [SCHÖNBEIN, BÖTTGER (74), PINCUS (75)]. v. GORUP-BESANEZ (76) hat nachgewiesen, dass bei jeder gesteigerten Wasserverdunstung sich Ozon bildet. Dementsprechend hat BELLUCCI (77) die Luft in der Nähe von Wasserfällen stark ozonhaltig gefunden.

Physikalische Eigenschaften. Das Ozon besitzt den durchdringenden Geruch, welchen man wahrnimmt, wenn Phosphor an feuchter Luft sich langsam oxydirt. Luft, welche nur ein Milliontel Ozon enthält, lässt diesen Geruch bereits erkennen. Auch auf die Geschmacksnerven wirkt das Ozon.

Luft, welche einige Procente Ozon enthält, greift beim Einathmen die Respirationsorgane stark an.

Das Ozon hat eine blaue Farbe. Wenn man nach HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS (78) den Sauerstoff bei einer Temperatur von — 23° den elektrischen Entladungen aussetzt, so erhält man ein sehr ozonreiches Gasgemisch. Auf dieses wurde bei niedriger Temperatur ein starker Druck ausgeübt, indem abgekühltes Quecksilber in die dasselbe enthaltende Röhre gepresst wurde. Auf der Oberfläche des Quecksilbers bildet sich sogleich eine dünne Oxydhaut, welche eine weitere Einwirkung des Ozons verhindert. Der Druck darf nur sehr langsam gesteigert werden, um die Erwärmung und damit die Zersetzung des Ozons zu vermeiden. Schon nach den ersten Kolbenzügen der Druckpumpe war in der Capillarröhre des Gasgefässes eine azurblaue Färbung sichtbar, die bei stärkerem Druck immer intensiver wurde und bei einer Spannung von etwa 10 Atmosphären tief indigoblau erschien. Die blaue Farbe wird auch bei gewöhnlichem Druck sichtbar, wenn das ozonisirte Gas sich in einer 1 Meter langen Röhre befindet, durch die man der Länge nach hindurchsieht. Es ist nicht unmöglich, dass das Ozon in der atmosphärischen Luft wesentlich zu der blauen Farbe des Himmels beiträgt.

Wenn ozonisirter Sauerstoff einem Druck von 125 Atm. und der Temperatur des unter Atmosphärendruck siedenden Aethylens (— 102·5°) ausgesetzt wird, so erhält man, wie HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS und andererweits OLSZEWSKI (79) nachgewiesen haben, das Ozon als dunkelblaue Flüssigkeit. Letzterer hat sogar die Siedetemperatur des flüssigen Ozons bestimmen können. Die Verflüssigung des Ozons bietet Schwierigkeiten dar; sie gelingt unter gewöhnlichem Atmosphärendruck selbst bei — 150° nicht, weil die wenigen Procente Ozon im ozonisirten Sauerstoff durch die grosse Menge Sauerstoff, dessen Siedetemperatur viel niedriger liegt, an der Verflüchtigung gehindert werden. Erst bei der Temperatur des unter Atmosphärendruck siedenden Sauerstoffs (— 181·40°) konnte OLSZEWSKI die Verflüssigung des Ozons in einem Röhrchen bewirken, durch dessen obere Oeffnung der Sauerstoff entwich. Die dunkelblaue Flüssigkeit ist in einer 2 Millim. dicken Schicht fast undurchsichtig. Das Ozonröhrchen wurde in ein Gefäss mit flüssigem, auf — 140° erkaltetem Aethylen gestellt. Erst als die Temperatur des Aethylens sich bis nahezu zum Siedepunkt gesteigert hatte, begann die Verdampfung des Ozons. Der Siedepunkt des reinen Ozons liegt bei — 106°.

Das Ozon giebt nach den Beobachtungen von CHAPPUIS (80) und von HARTLEY ein charakteristisches Absorptionsspectrum. In dem sichtbaren Theil des Spectrums hat CHAPPUIS 11 Banden nachgewiesen, von denen mehrere mit den atmosphärischen Absorptionsstreifen des Spectrums zusammenfallen, namentlich mit den von ANGSTRÖM als α und δ bezeichneten Streifen im Orange bezw. Gelb. Mit abnehmender Temperatur werden die Banden deutlicher. Die Spectren des flüssigen und des gasförmigen Ozons sind identisch.

Das Ozon ist wenig löslich in Wasser. LEEDS (81) hat mit Wasser, welches mit ozonisirtem Sauerstoff behandelt war, Silber oxydiren und Bleisulfid in Bleisuperoxyd und freie Schwefelsäure umwandeln können.

Nach CARIUS (82) vermag 1 Liter Wasser von 0° 4 bis 5 Cbcm. Ozon aufzulösen. Diese Angaben werden aber bestritten; BERTHELOT (83) behauptet die völlige Unlöslichkeit des Ozons in Wasser. Nach GRAF und Co. in Berlin löst sich Ozon besser als in reinem in solchem Wasser, welches sehr geringe Mengen Natrium- oder Magnesiumchlorid gelöst enthält (D. Pat. 25452) (84).

Ozon löst sich in Terpentinöl und anderen ätherischen Oelen, nach GRAF & Co. auch in fetten Oelen.

Ozon besitzt nach TYNDALL (86) ein starkes Absorptionsvermögen für strahlende Wärme, gewöhnlicher Sauerstoff dagegen, wie die elementaren Gase überhaupt, ein äusserst geringes.

Nach H. BECQUEREL (85) ist der specifische Magnetismus des Ozons stärker als der des Sauerstoffs; das Verhältniss zwischen beiden ist grösser als das Verhältniss der Dichtigkeiten beider Stoffe.

Das Ozon gehört nach BERTHELOT zu den endothermischen Körpern und ist als ein solcher leicht zersetzlich. Wenn das Gas plötzlich comprimirt wird, so zersetzt es sich explosionsartig unter Entwicklung von Wärme und einem gelben Licht [HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS (78)].

Beim Erwärmen auf 100° geht das Ozon langsam in gewöhnlichen Sauerstoff über, rasch und vollständig bei etwa 250°. Hierbei nimmt das Volumen des Gases um die Hälfte des anfänglich vorhandenen Ozon-Volumens zu.

Viele und sehr verschiedene Körper vermögen Ozon bei gewöhnlicher Temperatur in Sauerstoff überzuführen, ohne selbst dabei anscheinend eine Veränderung zu erfahren; so z. B. Platin, Iridium, Rhodium, Ruthenium, besonders

in fein vertheiltem Zustand. Auch die Superoxyde des Mangans und Bleis, ferner Kupferoxyd und trocknes Silber bewirken Zersetzung, indem diese Körper dabei eine chemische Veränderung erfahren. Auch durch Schütteln mit concentrirten Alkalilösungen wird das Ozon zersetzt. In Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd geht das Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff über, wobei so viel Wasserstoffsuperoxyd zersetzt wird, dass das Volumen des daraus entwickelten Sauerstoffs dem des Ozons gleichkommt (SCHÖNBEIN).

Die Volumvermehrung, welche ozonisirter Sauerstoff beim Uebergang des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff in Folge Einwirkung der Hitze erfährt, hat im Verein mit anderen Thatsachen zur Aufklärung der Constitution des Ozon-Moleküls geführt. Die Thatsachen, dass bei der Elektrisirung von Sauerstoff eine Volum-Verminderung eintritt, dass ferner das Volumen dieses ozonisirten Sauerstoffs dasselbe bleibt, nachdem das Ozon daraus als solches durch Einwirkung von Jodkalium verschwunden ist, erklärte zuerst SORET durch die Annahme, dass das Molekül Ozon aus drei Atomen Sauerstoff bestehe, während das Molekül des gewöhnlichen Sauerstoffs aus zwei Atomen zusammengesetzt ist. Man begreift dann leicht, dass ozonisirter Sauerstoff bei der Behandlung mit Jodkalium 1 At. Sauerstoff abgeben kann und doch sein ursprüngliches Volumen beibehält, da ja für jedes Molekül Ozon 1 Mol. Sauerstoff entsteht $O_3 = O_2 + O$. Andererseits ist leicht einzusehen, dass bei der Zersetzung des Ozons durch Wärme das Gas-Volumen um die Hälfte des vorhandenen Ozonvolumens zunehmen muss, insofern aus 2 Mol. Ozon 3 Mol. Sauerstoff entstehen.

Wenn die Formel O_3 für Ozon richtig ist, so muss offenbar das Volum-Gewicht des Ozons das 1·5-fache desjenige des Sauerstoffs sein. Da eine direkte Bestimmung die Dichtigkeit des Ozons, welches immer nur als Gemengtheil in wenigen Procenten gebildet wird, nicht möglich ist, so hat SORET diese Bestimmung auf einem Umwege ausgeführt.

Wenn nämlich ätherische Oele, wie Terpentinöl oder Zimmtöl, mit ozonisirtem Sauerstoff zusammengebracht werden, so verschwindet das Ozon, aber das Gas-Volumen bleibt nicht dasselbe, wie es bei der Anwendung von Jodkalium der Fall ist, sondern es tritt eine Volumverminderung ein, da das Ozon als solches absorbirt wird. Wenn man nun ozonisirten Sauerstoff in zwei durch Wasser abgesperrte Behälter bringt und im ersten das Ozon durch Terpentinöl absorbirt, im zweiten dasselbe durch Erhitzen zerstört, so kennt man die vorhandene Menge Ozon und die dieser Menge entsprechende Volumvermehrung bei Zerstörung des Ozons durch die Wärme. SORET (87) fand nun, dass die Volumvermehrung im zweiten Behälter genau die Hälfte der vorhandenen Ozonmenge, wie sie im ersten Behälter bestimmt worden war, betrug, woraus sich der Werth der Dichtigkeit des Ozons im Verhältniss zu der des Sauerstoffs ergiebt.

Noch auf einem zweiten Wege hat SORET die Dichtigkeit des Ozons bestimmt. GRAHAM (88) hat gezeigt, dass die Geschwindigkeiten, mit der zwei Gase diffundiren, sich umgekehrt verhalten, wie die Quadratwurzeln ihrer Volumgewichte. SORET operirte einerseits mit reinem Sauerstoff, andererseits mit Sauerstoff im Gemisch, einmal mit Ozon, sodann mit Chlor, endlich mit Kohlensäure, wobei die beiden letzteren Gase in analogem Verhältniss angewendet wurden, in welchem das Ozon im ozonisirten Sauerstoff enthalten war. Nun ist das Volumgewicht des Chlors 2·44, das der Kohlensäure 1·529, das des Ozons, wenn es wirklich das $1\frac{1}{2}$ fache desjenigen des Sauerstoffs ist, 1·658. Letzteres ist also erheblich geringer als das des Chlors, dagegen wenig höher als das der Kohlen-

säure. Die Diffusions-Geschwindigkeit des Ozons muss also erheblich grösser sein als die des Chlors und nur wenig geringer als die der Kohlensäure. Dies fand SORET bestätigt. Durch Bestimmung des Volumens V des mit Sauerstoff gemischten Gases, welches in den Diffusions-Apparat eintritt, sowie der Menge v des diffundirten Gases enthält man das Verhältniss $\frac{v}{V}$, welches bei gleicher Diffusionsdauer für verschiedene Mengen V nahezu das gleiche ist. Für Chlor ist dies Verhältniss = 0·227, für Kohlensäure 0·291, für Ozon 0·270. Dem entspricht das Vol.-Gew. 1·658 sehr gut. In derselben Zeit wie 227 Raumtheile Chlor diffundirten 271 Raumtheile Ozon, oder für je 1 Raumtheil Ozon diffundirten 0·8376 Chlor, während das GRAHAM'sche Gesetz verlangt

$$\frac{\sqrt{1{\cdot}658}}{\sqrt{2{\cdot}44}} = 0{\cdot}8243.$$

Ozon gehört zu den endothermischen Körpern, d. h. bei seiner Bildung wird Wärme verbraucht, der Energie-Inhalt des Ozonmoleküls ist grösser als der des Sauerstoffmoleküls. BERTHELOT (89) hat die Bildungswärme des Ozons $O_2 + O$, bestimmt zu —29·6 Cal. Es wurde die Wärmemenge gemessen, welche Ozon bei seiner Zersetzung abgiebt, indem dies Gas im Calorimeter auf eine Lösung von arseniger Säure einwirkt, welche dabei in Arsensäure übergeht. Dieser endothermische Charakter des Ozons erklärt es, dass seine Wirkung auf oxydable Körper weit intensiver ist, als die des gewöhnlichen Sauerstoffs. Bemerkenswerth ist es, dass die Wärmebindung bei der Bildung des Ozons von einer Condensation des ursprünglichen Gases begleitet ist, während in der Regel bei jeder Verdichtung eines Gases Wärme frei wird.

Chemische Eigenschaften. Die starke oxydirende Kraft des Ozons äussert sich darin, dass es Jod zu oxydiren vermag. Wenn es trocken ist, so entsteht das Anhydrid der jodigen Säure, wenn es feucht ist, so bildet sich Jodsäure (OGIER). Bei längerer Berührung mit Wasser geht das Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff über, ohne dass sich dabei Wasserstoffsuperoxyd bildet [SCHÖNE (90)].

Feuchtes Ozon oxydirt Metalle, wie Eisen, Zink, Quecksilber, selbst Silber bei gewöhnlicher Temperatur. Die Angabe SCHÖNBEIN's, dass Ozon bei Gegenwart von Alkali sich direkt mit Stickstoff zu salpetersauren Salzen verbinde, hat BERTHELOT (91) nicht bestätigen können.

HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS (63) haben indessen nachgewiesen, dass elektrische Ströme, deren Intensität hinreicht, um viel Ozon in kurzer Zeit zu bilden, aber nicht die zur Bildung von Untersalpetersäure erforderliche Spannung besitzen, in einem völlig trocknen Gemisch von Sauerstoft und Stickstoff eine unbeständige Verbindung beider Elemente herbeizuführen vermögen, die als Uebersalpetersäure bezeichnet wird. Das Vorhandensein dieses Körpers wurde auf spectroskopischem Wege nachgewiesen. Das Absorptions-Spectrum einer, wie angegeben, behandelten Gasgemengeschicht von 2 Meter Länge zeigte die charakteristischen Streifen des Ozons und ausserdem feine, dunkle Linien im Roth, Orange und Grün. Stickstoft, salpetrige Säure, Untersalpetersäure und Salpetersäure geben nicht dies Spectrum. Wenn das erwähnte Gasgemisch durch Wasser geleitet wird, so wird dieses sauer, und das hindurchgegangene Gas giebt nur das Ozon-Spectrum. Beim Erhitzen des Gasgemisches auf 130° tritt Zersetzung ein, indem Untersalpetersäure entsteht, was sich durch spectroskopische Beobachtung verfolgen lässt.

Das Ozon vermag schweflige und arsenige Säure zu Schwefel- bezw. Arsensäure zu oxydiren. Salzsäure wird von Ozon so zersetzt, dass Wasser entsteht und Chlor in Freiheit gesetzt wird. Wenn ozonisirter Sauerstoff in wässrige Salzsäure geleitet wird, in welche ein Goldblech eintaucht, so wird die Flüssigkeit gelb in Folge der Bildung von Goldchlorid. Schwefelwasserstoff giebt mit Ozon Schwefelsäure.

Auf Ammoniak wirkt Ozon so ein, dass neben Wasser salpetrige und Salpetersäure entstehen, welche sich mit überschüssigem Ammoniak verbinden.

Gasförmiger Phosphorwasserstoff wird vom Ozon unter Feuererscheinung zu Phosphorsäure oxydirt.

Sulfide, und ebenso Natriumthiosulfat, werden durch Einwirkung von Ozon in Sulfate umgewandelt; so verwandelt sich schwarzes Bleisulfid in weisses Bleisulfat. Ferrocyankalium geht in Ferricyankalium über.

Manganosalze werden von Ozon unter Bildung von Mangansuperoxydhydrat oxydirt; unter Umständen geht die Oxydation bis zur Bildung von Uebermangansäure. Aus neutralen Lösungen fällt Mangansuperoxydhydrat, in angesäuerten entsteht Uebermangansäure, in stark sauren ein Salz (Sulfat, Nitrat u. s. w.), das Mangansuperoxyds [MAQUENNE (92)].

Aus Jodkalium wird durch Ozon Jod in Freiheit gesetzt unter Bildung von Kalihydrat. $O_3 + 2KJ + H_2O = 2KHO + O_2 + J_2$. Diese von SCHÖNBEIN angegebene Reaction gestattet einen scharfen Nachweis des Ozons, indem man dieselbe bei Gegenwart von Stärkekleister stattfinden lässt, welcher durch das freiwerdende Jod gebläut wird. Ein Ueberschuss von Ozon bringt aber die Färbung zum Verschwinden, indem alsdann Jod zu Jodsäure oxydirt wird, $O_3 + KJ = KJO_3$.

Auch auf organische Stoffe übt Ozon eine kräftig oxydirende Wirkung aus, Alkohol wird in Aldehyd und Essigsäure übergeführt. Die meisten organischen Farbstoffe, Lackmus, Blauholztinctur, die Lösung von Indigo in Schwefelsäure und dergl., werden entfärbt. Kork und Kautschuk werden von Ozon stark angegriffen; man muss daher bei Apparaten, die zur Darstellung und Verwendung von Ozon dienen, die Anwendung dieser Körper vermeiden.

Auch auf Kohlenwasserstoffe wirkt Ozon lebhaft ein. Aus Methan entsteht Ameisensäure. Selbst Benzol wird oxydirt. Dabei entsteht nach HOUZEAU und RENARD (93) neben Ameisensäure und Essigsäure ein fester, gelatinöser Körper, den diese Chemiker Ozobenzol genannt haben. Derselbe ist nach dem Trocknen im Vacuum weiss, amorph und äusserst explosibel; selbst im luftleeren Raum zersetzt er sich bald und löst sich in Wasser unter Zersetzung. Wenn das Ozon Uebersalpetersäure enthält, so bildet sich leicht Nitrobenzol. LEEDS (94) konnte das Ozobenzol nicht erhalten.

Durch längere Einwirkung von stark ozonisirtem Sauerstoff auf wasserfreien Aether hat BERTHELOT (95) ein dickflüssiges Liquidum erhalten, ein Aethylsuperoxyd, $(C_2H_5)_2O_3$. Beim Erwärmen detonirt der Körper. Mit Wasser giebt derselbe Alkohol und Wasserstoffsuperoxyd, welche Körper durch vorsichtige Destillation, bei der zuerst der Alkohol übergeht, von einander getrennt werden können. $(C_2H_5)_2O_3 + 3H_2O = 2C_2H_5 \cdot OH + 2H_2O_2$.

Nitroglycerin, Jodstickstoff, Chlorstickstoff explodiren in Berührung mit Ozon. Schiesspulver und Kaliumpikrat zersetzen sich langsam damit [JONGLET (96)].

Antozon. SCHÖNBEIN glaubte beobachtet zu haben, dass das nach den verschiedenen Methoden hergestellte Ozon nicht immer dieselben Eigenschaften

zeigte. Das durch Zersetzung von Wasser oder durch Elektrisirung von Sauerstoff erhaltene Ozon färbte Papier, welches mit Manganosulfat oder Bleiacetat getränkt war, während das aus Bariumsuperoxyd bereitete diese Eigenschaft nicht zeigte. SCHÖNBEIN (97) nahm deshalb drei Modificationen des Sauerstoffs an, ausser dem gewöhnlichen noch Ozon oder negativen Sauerstoff und Antozon oder positiven Sauerstoff. In gewissen Körpern, den Ozoniden, sollte der Sauerstoff als Ozon enthalten sein, wie in den Superoxyden des Mangans, Bleis und Silbers; in anderen, den Antozoniden, als Antozon, wie in Barium- und Wasserstoffsuperoxyd. Daher komme es, dass, wenn man Wasserstoffsuperoxyd mit ozonisirter Luft schüttele, das Ozon verschwinde und das Wasserstoffsuperoxyd sich zersetze, indem aus beiden Ozonarten gewöhnlicher Sauerstoff entstehe. Dieselbe Erscheinung zeige sich, wenn in Wasser vertheiltes Bariumsuperoxyd mit ozonisirter Luft behandelt werde.

Auch MEISSNER (98) gab an, dass durch Elektrisiren von Sauerstoff neben Ozon auch Antozon entstehe. Das Antozon bilde mit Wasser Nebel und vereinige sich mit diesem zu Wasserstoffsuperoxyd, während Ozon sich nicht mit Wasser verbinde. ENGLER und NASSE (99) wiesen indess nach, dass das Antozon nichts anderes als Wasserstoffsuperoxyd ist. Wurde elektrisirter Sauerstoff durch Jodkaliumlösung geleitet, so wurde das Ozon entfernt; der austretende, Antozon enthaltende Sauerstoff sollte dann mit Wasser Nebel bilden. Ferner sollte Antozon beim Durchleiten durch ein Chlorcalciumrohr zerstört werden, Ozon nicht. ENGLER und NASSE leiteten nun elektrisirten Sauerstoff zuerst durch ein Chlorcalciumrohr, dann durch Jodkalium und brachten denselben schliesslich mit Wasser zusammen. Obgleich hierbei das Antozon hätte verschwunden sein müssen, trat dennoch Nebelbildung ein.

Aus den Versuchen geht hervor, dass, wenn Ozon bei Gegenwart von Wasser zerstört wird, Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Dies wurde direkt nachgewiesen, indem der elektrisirte und durch Jodkaliumlösung desozonisirte Sauerstoff oder das aus Bariumsuperoxyd und Schwefelsäure entstehende Gas durch U-förmige, auf $-20°$ abgekühlte Röhren geleitet wurde, wobei sich ein Wasserstoffsuperoxyd enthaltendes Condensationsprodukt bildete.

SCHÖNBEIN hatte als einen Unterschied zwischen Ozoniden und Antozoniden angegeben, dass jene mit Salzsäure Chlor entwickeln, diese nicht. BRODIE (100) sowie WELTZIEN (101) wiesen indessen nach, dass unter Umständen auch Bariumsuperoxyd aus Salzsäure Chlor freimachen könne, und ENGLER und NASSE (48) erhielten auch mit Wasserstoffsuperoxyd Chlor aus Salzsäure.

WURTZ machte gegen die Antozon-Hypothese den triftigen Einwurf, dass, wenn Wasserstoffsuperoxyd Antozon enthalte, letzteres bei Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Platinmohr frei werden müsse, während in Wahrheit Sauerstoff entwickelt werde, obgleich der Platinmohr den nach SCHÖNBEIN dazu erforderlichen negativen Sauerstoff nicht hatte liefern können.

Analytisches Verhalten.

Das Ozon ist immer von gewöhnlichem Sauerstoff begleitet. Man erkennt seine Anwesenheit durch folgende Reactionen.

Wenn es in beträchtlicher Menge zugegen ist, so tritt der eigenthümliche Ozongeruch auf, das Gas vermag Silber zu oxydiren und bildet mit Ammoniak weisse Dämpfe.

Geringe Mengen werden nach SCHÖNBEIN mittelst Papiers nachgewiesen, das

mit jodkaliumhaltigem Stärkekleister imprägnirt ist. Das aus dem Jodkalium in Freiheit gesetzte Jod bringt mit dem Stärkemehl die bekannte blaue Färbung hervor, deren Intensität einigermaassen im Verhältniss zu der vorhandenen Menge Ozon steht. Auf den Grad der Färbung ist übrigens sowohl die Temperatur als auch der hygrometrische Zustand des Gases von Einfluss. Auch ist bei Anwendung dieses Mittels zu beachten, dass noch andere Körper, wie Wasserstoffsuperoxyd, Chlor, Brom, salpetrige Dämpfe die Bläuung herbeiführen können.

Aus diesem Grunde empfiehlt HOUZEAU, das Ozon durch die alkalische Reaction nachzuweisen, die bei der Zersetzung des Jodkaliums infolge der Bildung von Kali auftritt. Man benutzt dazu ein rothes Lackmuspapier, das zum Theil mit einer neutralen Jodkaliumlösung getränkt ist. Wenn nur dieser Theil gebläut wird, so ist auf die Anwesenheit von Ozon und Abwesenheit alkalisch reagirender Dämpfe zu schliessen. Jedoch vermag das Wasserstoffsuperoxyd dieselbe Reaction herbeizuführen, nach CLOËZ auch salpetrige Säure unter Umständen. HOUZEAU empfiehlt deshalb, das zu untersuchende Gas vor der Prüfung durch eine Alkalilösung zu leiten.

SCHÖNBEIN hat noch ein anderes Reagens auf Ozon angegeben, nämlich Papier, welches mit Thalliumhydroxydullösung imprägnirt ist. Dies farblose Hydroxydul verwandelt sich durch Einwirkung des Ozons in braunes Thalliumhydroxyd. Ein solches Papier wird zwar nicht durch salpetrige Dämpfe, wohl aber auch durch Schwefelwasserstoff gebräunt. Man muss daher die Abwesenheit des letzteren durch Gases ein mit Bleiacetat imprägnirtes Papier controliren.

Die Empfindlichkeit der Reaction wird erhöht, wenn man das Papier mit Guajaktinctur behandelt, welche durch Thalliumoxyd gebläut wird.

Zur quantitativen Bestimmung des Ozons verfährt man nach HOUZEAU folgendermaassen. Es wird die Menge Kali bestimmt, welche ein bestimmtes Gasvolumen in einer Jodkaliumlösung bildet. Hierbei kann aber Kaliumjodat entstehen; um dies zu vermeiden, muss die Jodkaliumlösung verdünnte Schwefelsäure von bestimmtem Gehalt enthalten. Man bringt in einen WILL'schen Apparat 10 Cbcm. titrirter Schwefelsäure, welche 0·0061 Grm. H_2SO_4 enthalten, äquivalent 0·0059 Grm. Kali und 0·001 Grm. Ozon. Die Lösung ist mit 1 Cbcm. Jodkaliumlösung versetzt, welche höchstens 0·02 Grm. KJ enthält. Nachdem das abgemessene Gasvolumen langsam durch die Röhre gestrichen ist, bringt man den Inhalt derselben in eine Kochflasche und erhitzt zum Sieden, um das in Freiheit gesetzte Jod zu verjagen. Wenn die Flüssigkeit farblos geworden ist, lässt man erkalten und bestimmt mit einer alkalimetrischen Flüssigkeit die Menge Säure, welche nicht neutralisirt worden ist.

Ein von SORET (102) angegebenes Verfahren beruht auf der Fähigkeit des Ozons, arsenige in Arsensäure umzuwandeln. Man lässt das ozonhaltige Gas durch 50 Cbcm. einer titrirten salzsauren Lösung von arseniger Säure passiren und bestimmt mit einer Chlorkalklösung oder mittelst einer Lösung von Kaliumpermanganat [THENARD (103)] die Menge der noch vorhandenen arsenigen Säure auf maassanalytischem Wege. Da Wasserstofsuperoxyd auch auf Kaliumpermanganat einwirkt, so darf dieses nicht zugegen sein, ebensowenig salpetrige Säure.

SCHÖNBEIN benutzte eine Indigolösung zur Ozonbestimmung. Eine Lösung von Indigblausulfosäure, von welcher 10 Cbcm. durch 1 Milligrm. activen Sauerstoff entbläut wird, wird als solche oder in 10- oder 100 facher Verdünnung so lange zu dem Gas gesetzt, bis sie nach dem Schütteln nicht mehr entfärbt wird.

Man kann auch eine bestimmte Menge Terpentinöl, welches mit Ozon beladen ist, mit Wasser und titrirter Indigolösung schütteln.

Das Ozon in der Natur.

SCHÖNBEIN hatte bemerkt, dass Jodkaliumstärkepapier, wenn es der Luft ausgesetzt wurde, bisweilen mehr oder weniger rasch blau wurde, und hatte daraus auf die Anwesenheit von Ozon in der atmosphärischen Luft geschlossen.

Dieser Ozongehalt der Luft ist nicht auffallend, da sich ja bei den elektrischen Entladungen innerhalb der Atmosphäre Ozon bilden muss, da ferner beim raschen Verdunsten von Wasser Ozon entsteht, und da die SCHÖNBEIN'schen Versuche mit Phosphor, Terpentinöl und Bittermandelöl es wahrscheinlich machen, dass bei jeder langsamen Oxydation Ozon erzeugt wird. Andererseits muss ein so stark oxydirender Körper wie das Ozon alsbald von oxydablen Dämpfen und Staub in der Atmosphäre verbraucht werden. Es muss daher festgestellt werden, ob das atmosphärische Ozon unter Umständen diesen Oxydationsprocessen entgangen und als solches noch vorhanden ist. Dieser Feststellung setzen sich Schwierigkeiten entgegen, insofern als auch andere Stoffe, namentlich salpetrige Dämpfe, die Bläuung des SCHÖNBEIN'schen Reagenspapieres herbeiführen können.

WURSTER empfiehlt Papier, welches mit Tetramethylparaphenylendiaminlösung getränkt ist, zum Nachweis von Ozon, indem dasselbe dadurch violet gefärbt wird. Eine sichere Bestimmung ist auch auf diese Weise nicht möglich.

Zum Nachweis des atmosphärischen Ozons bedient man sich deshalb zweckmässig des HOUZEAU'schen Reagenspapieres. Man bereitet dies, indem man Filtrirpapier mit weinrother Lackmustinktur tränkt und die Papierstreifen nach dem Trocknen zu einem Drittel mit einer neutralen Lösung von Jodkalium (1 : 100) imprägnirt. Ein solches Papier setzt man 24 Stunden lang der Luft aus, indem man dasselbe durch einen Schirm vor Einwirkung von Regen und Sonnenschein schützt. Wenn das Papier in dem jodirten Theil eine schwach bläuliche Färbung angenommen hat, so entspricht das der Fixirung von ungefähr 0·00025 Milligrm Ozon. Nach der stärkeren Färbung kann man das in Anspruch genommene Ozon einigermaassen abschätzen. Natürlich muss der nicht jodirte Theil des Papiers seine rothe Färbung bewahren.

Der Grad der Blaufärbung hängt nicht allein von dem Gehalt der Luft an Ozon ab, sondern auch von der Geschwindigkeit, mit welcher die Luft über das Reagenspapier streicht. Um von der Veränderlichkeit des letzteren Factors unabhängig zu sein und eine quantitative Bestimmung ausführen zu können, saugt man in den meteorologischen Observatorien deshalb ein bestimmbares Luftvolumen durch eine geeignete Reagensflüssigkeit (vergl. Bd. II, pag. 78).

HOUZEAU (104) schliesst aus seinen Versuchen, dass die Landluft viel häufiger und mehr Ozon enthält, im Maximum $\frac{1}{700000}$ ihres Volumens, als die Stadtluft. Ein Maximum des Ozongehalts soll im Mai und Juni, ein Minimum im December und Januar stattfinden. Die Ozonreaction tritt häufiger bei Regenwetter als bei schönem Wetter ein, sehr merklich bei Gewittern.

Das Ozon der Luft zerstört flüchtige Fäulnissprodukte organischer Stoffe und Keime von Mikroorganismen. Nach SCHÖNBEIN (105) kann Luft, welche $\frac{1}{10000}$ ihres Volumens Ozon enthält, die 540 fache Luftmenge, welche mit Emanationen von faulendem Fleisch beladen ist, desinficiren.

CHAPPUIS (106) hat diese desinficirende Wirkung des Ozons folgendermaassen nachgewiesen. Er hat Staub aus der Luft in Baumwollpfropfen angesammelt,

von welchen einige in einer Röhre der Einwirkung ozonisirter Luft ausgesetzt wurden. Wenn die nicht mit Ozon behandelten Tampons mit einer Hefeabkochung in Berührung gebracht wurden, so zeigte sich in letzterer nach kurzer Zeit Trübung, bezw. eine Vegetation, während diejenigen Abkochungen, die mit der dem Ozon ausgesetzt gewesenen Baumwolle zusammengebracht wurden, noch nach 20 Tagen klar waren.

Man hat vielfach versucht, das Ozon für therapeutische Zwecke zu verwenden, sowohl in Form von Inhalationen ozonisirter Luft, als auch in Form von Ozonwasser. Eine heilkräftige Wirkung scheint das Ozon indessen nicht zu besitzen; es ist viel eher als ein Gift anzusehen. Stark ozonhaltige Luft, d. h. solche, welche 2 Volumprocente Ozon enthält, kann eingeathmet den Erstickungstod herbeiführen. Ein Ozongehalt der Luft hat als solcher keine hygienische Bedeutung, er ist aber ein Beweis für das Fehlen oxydabler Miasmen in der Luft.

Technische Verwendung. Es hat nicht an Vorschlägen zur Verwendung des Ozons gefehlt, allein die Kostspieligkeit der Darstellung, sowie der Umstand, dass in vielen Fällen Chlor oder Wasserstoffsuperoxyd ebenso gut gebraucht werden können, haben denselben bislang keinen grossen Erfolg verschafft. Man hat das Ozon zur Entfuselung von Spiritus, zur Oxydation des Alkohols zu Aldehyd und Essigsäure, zum Bleichen von Stearinsäure und zu ähnlichen Zwecken verwenden wollen. TESSIÉ DE MOTAY (107) empfahl, das aus Uebermangansäure dargestellte Ozon zum Bleichen von Textilstoffen zu benutzen. Mit mehr Erfolg wird es zum Bleichen von Elfenbein gebraucht. Das Elfenbein wird lange Zeit unter Photogen oder Terpentinöl getaucht und dem Licht und der Luft ausgesetzt, wobei die letztere ozonisirt wird und bleichend wirkt. R. BIEDERMANN.

Scandium.*) Im Jahre 1879 fand NILSON (1) in der aus Euxenit und Gadolinit dargestellten Erbinerde ein neues Oxyd, welches durch schwach basische Eigenschaften, ein niedriges Molekulargewicht und ein sehr charakteristisches Spectrum gekennzeichnet war. Er nannte das metallische Radical dieses Oxyds Scandium.

Anfangs hielt NILSON das Scandium für ein vierwerthiges Element, analog dem Zinn und Thorium (Sc = 170). Dies wurde durch die Untersuchungen von CLEVE (3) berichtigt, welcher das Oxyd auch im Gadolinit und im Keilhauit aufgefunden hatte. Diese Untersuchungen bieten ein besonderes Interesse in der Geschichte der Chemie dar, weil sie zeigten, dass das neue Metall sowohl seinem Atomgewichte Sc = 44, als auch allen seinen sonstigen, wesentlichen Eigenschaften nach volkommen dem von MENDELEJEFF auf Grund seines periodischen Systems der Elemente vorausgesagten Ekabor entsprach. NILSON (2) bestätigte in der Folge die von CLEVE erhaltenen Resultate und untersuchte mehrere Verbindungen des Scandiums.

Vorkommen und Eigenschaften. Das Scandiumoxyd begleitet in sehr geringer Menge die Yttererde in einigen Mineralien, dem Gaudolinit, Keilhauit von Arendal, Yttrotitanit, Euxanit. Letzteres Mineral enthält verhältnissmässig am meisten Scandium; weniger der Gadolinit und Yttrotitanit. CLEVE erhielt aus

*) 1) NILSON, Oefernigt of Kon. Sv. Wat. Akad. Forhandlingar 1879, No. 3; Compt. rend. 88, pag. 645; Ber. 1879, pag. 554. 2) NILSON, Oefvernigt of Kon. Sv. Wat. Akad. Forhandlingar 1880, No. 6; Comp. rend. 91, pag. 118; Ber. 1880, pag. 1439. 3) CLEVE, Bull. soc. chim. 31, pag. 486. (1879). 4) CLEVE, Oefvernigt of Kon. Sv. Wat. Akad. Forhandlingar 1879, No. 7; Compt. rend. 89, pag. 419. 5) THALÉN, Compt. rend. 91, pag. 45.

4 Kgrm. Gadolinit nur 0·8 Grm. Scandiumoxyd; aus 3 Kgrm. Yttrotitanit 1·2 Grm. desselben.

Das Atomgewicht wurde von CLEVE durch Darstellung und Analysen des Scandiumsulfats zu 43·99 bis 44·07 bestimmt. NILSON fand als Mittel aus vier Bestimmungen die Zahl 44·02.

Die Scandiumsalze geben kein Absorptions-Spectrum; dagegen ist die Scandinerde durch ein ausgezeichnet schönes Funkenspectrum charakterisirt, welches nach THALÉN (5) über 100 Linien enthält. Die hellsten sind diejenigen der Wellenlängen: 6304, 6079, 6037 im Orange, 5526 im Gelb (sehr intensiv), 5031 im Grün, 4415, 4400, 4374, 4325, 4320, 4314, 4249 μμ im Indigo.

Verbindungen mit Sauerstoff und mit Chlor.

Scandiumoxyd, Scandinerde, Sc_2O_3.

Zur Darstellung der Scandinerde benutzt man am besten Euxenit. Das gepulverte Mineral wird durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Die Schmelze wird mit kaltem Wasser ausgezogen und die Lösung mit Ammoniak gefällt. Der hydratische Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung andauernd gekocht, wobei sich Metallsäuren ausscheiden. Die von diesen getrennte Lösung wird dann durch Oxalsäure gefällt. Die Oxalate werden getrocknet und geglüht und die zurückbleibenden Erden durch heisses Wasser von beigemengtem Kaliumcarbonat befreit und alsdann wieder in Salpetersäure gelöst. Das Nitrat wird zur Trockne gebracht und geschmolzen. Beim Behandeln der Schmelze scheidet sich ein Niederschlag aus, der hauptsächlich aus Thorerde mit geringen Beimengungen der Oxyde von Cer, Uran und Eisen besteht. Die Lösung wird wieder zur Trockne gebracht, und das Nitrat wird nun einer partiellen Zersetzung durch Erhitzen unterworfen und dann mit Wasser ausgelaugt, worauf der Rückstand wieder in Nitrat übergeführt und wie vorhin behandelt wird. Aut diese Weise werden die Erden des Didyms, Yttriums und Terbiums abgeschieden. Nach 68 maliger Zersetzung erhielt NILSON endlich eine Erde, deren syrupdicke Nitratlösung durchaus keinen Absorptionsstreifen mehr im Spectral-Apparat zeigte. Diese Lösung enthält nur die Erden des Ytterbiums und Scandiums. Um diese von einander zu trennen, benutzt man die Eigenschaft des Scandiumnitrats, beim Erhitzen weit leichter in unlösliches basisches Salz überzugehen, als das Ytterbiumnitrat, ferner das Verhalten des Scandiumsulfats zu einer gesättigten Kaliumsulfatlösung, welche aus der Lösung des ersteren unlösliches Kaliumscandiumsulfat, $Sc_2(SO_4)_3\cdot3K_2SO_4$, abscheidet, während das Ytterbiumsulfat nicht gefällt wird. Man stellt also die Sulfatlösung her und fällt das Doppelsulfat aus, welches dann in Wasser gelöst wird. Aus der Lösung wird die Erde mit Ammoniak gefällt, ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, worauf aus der Nitratlösung das Oxalat gefällt wird. Dieses wird durch Glühen zersetzt. Die so erhaltene Scandinerde enthält nur Spuren Ytterbinerde, welche man durch Ueberführung in das Nitrat und partielle Zersetzung daselben vollends beseitigen, d. h. in der Mutterlauge von dem unlöslichen basischen Scandiumnitrat überführen kann.

Die Scandinerde bildet ein weisses, unschmelzbares Pulver, dessen Volumgewicht nach CLEVE 3·8, nach NILSON und PETTERSSON 3·864 ist. Die specifische Wärme zwischen 0 und 100° ist 0·1530 (NILSON und PETTERSSON).

In Säuren löst sich das durch Glühen erhaltene Oxyd langsam, aber leichter als Thonerde, zu farblosen Lösungen auf.

Scandiumhydroxyd wird aus den Lösungen der Salze mittelst Ammoniaks als gelatinöser, sehr voluminöser, etwas durchsichtiger Niederschlag gefällt.

Scandiumchlorid scheidet sich aus der syrupdicken Lösung in strahligen Nadeln aus, welche etwas hygroskopisch sind. Beim Erhitzen desselben entweicht Chlorwasserstoff, und es bleibt ein basisches Chlorid, welches ein äusserst feines, weisses Pulver bildet (CLEVE).

Sauerstoffhaltige Salze.

Scandiumsulfat, $Sc_2(SO_4)_3$, wird durch Eindampfen der mit Schwefelsäure versetzten Lösung des Nitrats und mässiges Erhitzen des Rückstandes erhalten. Beim Verdampfen im Wasserbade krystallistrt ein Sulfat in vierseitigen Säulen, welches wahrscheinlich 2 Mol. Krystallwasser enthält. Das wasserfreie Salz bildet eine weisse, undurchsichtige Masse vom Vol.-Gew. 2·579 und der spec. Wärme 0·1639 (NILSON). Es giebt die Schwefelsäure erst bei hoher Temperatur ab. In Wasser löst es sich leicht.

Das Hydrat, $Sc_2(SO_4)_3 + 6H_2O$, scheidet sich aus der syrupdicken, wässrigen Lösung nach längerem Stehen in kugelförmigen Aggregaten verwachsener Prismen ab. Es giebt bei 100° 4 Mol. Wasser ab; es löst sich sehr leicht in Wasser (NILSON).

Kalium-Scandiumsulfat, $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$, fällt aus der Lösung des Sulfats auf Zusatz einer gesättigten Kaliumsulfatlösung. Es scheidet sich in kleinen, feinen, zu Warzen vereinigten Säulen aus. Es löst sich in kaltem Wasser langsam, leichter in heissem; in gesättigter Kaliumsulfatlösung ist es unlöslich (NILSON).

Das Salz, $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 2K_2SO_4$, hat CLEVE durch Verdampfen einer sauren Lösung von Scandiumchlorid und Kaliumsulfat in Form weisser Krusten erhalten. Es ist in Kaliumsulfatlösung löslich. NILSON bezweifelt die Existenz dieses Salzes und schreibt die Löslichkeit der Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure zu.

Natrium-Scandiumsulfat, $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 3Na_2SO_4 + 12H_2O$, ist nach CLEVE ein weisses, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver.

Ammonium-Scandiumsulfat, $Sc_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$, ist ebenfalls ein weisses, krystallinisches Pulver (CLEVE).

Scandiumselenit, $Sc_2(SeO_3)_3 + H_2O$. Dies Salz fällt nach NILSON aus einer neutralen Lösung von Scandiumsulfat auf Zusatz von Natriumselenit als voluminöser, amorpher Niederschlag aus.

Das saure Salz, $Sc_2(SeO_3)_3 \cdot 3H_2SeO_3$, entsteht durch Uebergiessen des vorigen Salzes mit einer wässrigen Lösung von 3 Mol. seleniger Säure und Eindampfen in Form kugelförmiger Krystallaggregate. Es ist in Wasser unlöslich, auch in kalter, verdünnter Salzs ure, wird aber von warmer Salzsäure leicht gelöst.

Das von CLEVE beschriebene weisse, amorphe Salz, $3Sc_2O_3 \cdot 10SeO_3 + 4H_2O$, ist nach NILSON ein Gemisch von neutralem und saurem Salz.

Scandiumnitrat krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in kleinen, radial geordneten, flachen Prismen, welche an der Luft zerfliesslich sind. Beim Erhitzen schmilzt es anfangs, wird dann teigig oder fest und geht in ein noch in Wasser lösliches, basisches Nitrat über. Um einen Theil des Nitrats in heissem Wasser unlöslich zu machen, muss man lange und stark erhitzen. Man erhält dann mit Wasser neben einem unlöslichen Rückstand eine milchige Flüssigkeit, die selbst nach langer Zeit nicht klar wird.

Analytisches Verhalten.

Die Scandiumsalze sind meistens farblos; ihre Lösungen haben einen stark zusammenziehenden Geschmack.

Kaliumhydrat sowie Ammoniak rufen in den Lösungen einen weissen, voluminösen Niederschlag hervor, der im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist. Die Gegenwart von Weinsäure verhindert die Fällung durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, nicht aber beim Erhitzen.

Natriumcarbonat bewirkt einen volumösen, weissen Niederschlag, der im Ueberschuss des Reagens löslich ist.

Schwefelwasserstoff fällt nicht; Schwefelammonium fällt weisses Hydroxyd.

Natriumphosphat bewirkt einen voluminösen, weissen Niederschlag.

Oxalsäure giebt einen weissen, voluminösen, allmählich dichter und krystallinisch werdenden Niederschlag. Das Oxalat ist in schwefelsäurehaltigem Wasser allerdings nicht unlöslich, aber viel schwerer löslich als Ytterbiumoxalat.

Kaliumsulfat bewirkt die Fällung des Doppelsalzes.

Natriumthiosulfat fällt die Scandiumlösungen beim Erhitzen, aber nicht vollständig.

Ebenso verhält sich Natriumacetat. R. Biedermann.

Schwefel.*) Bis in die graue Vorzeit zurück reicht unsere Bekanntschaft mit dem Schwefel; Homer gedenkt seiner als eines Räucherungsmittels bei religiösen Handlungen; und Dioskorides berichtet schon über zwei Arten des Schwefels, die als Heilmittel gebraucht werden, den »ungebrannten«, d. h. reinen, gediegenen, und den »gebrannten«, d. h. ausgeschmolzenen. Freilich verschweigt er, woraus und wie der »gebrannte« Schwefel gewonnen wird; doch scheint es nach Plinius' Bericht, als ob das Rohmaterial stets unreiner, gediegener Schwefel, und nicht etwa Schwefelmetall gewesen sei. Die Gewinnung des Schwefels beim Rösten von Schwefelerzen finden wir erst in sehr viel späterer Zeit von Agricola in seiner Schrift *de re metallica* beschrieben.

Von der Schwefelmilch und ihrer Bereitung hören wir zuerst im 8. Jahrhundert durch Geber's Schrift *de inventione veritatis*.

Auch die Kenntnis der Schwefelblumen reicht wahrscheinlich ziemlich weit zurück; denn Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert spricht davon wie von einer allbekannten Sache; er hält es gar nicht für nöthig, die Darstellung derselben zu beschreiben; diese lernen wir erst durch Agricola und Libavius im 16. Jahrhundert kennen.

Geber wusste bereits, dass der Schwefel von Aetzlauge und von Königswasser, Lullus im dreizehnten Jahrhundert, dass er von starker Salpetersäure

*) 1) Kopp, Geschichte der Chemie. 2) Graham-Otto, ausf. Lehrb. d. Chem. V. Aufl., Bd. II, 1, pag. 515. 3) Young, Sill. Amer. J. (3) 4, pag. 356. 4) Etard u. Olivier, Compt. rend. 95, pag. 846. 5) Ber. 9, pag. 995. 6) Berthelot u. André, Compt. rend. 112, pag. 122. 7) Pfeiffer, Arch. Pharm. 227, pag. 1134. 8) Ost, technische Chemie, pag. 43. 9) Thomas, Wagner's Jahresb. techn. Chemie 1869, pag. 162; Gritti, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1874, pag. 345. 10) De la Tour du Breuil, Compt. rend. 93, pag. 456. 11) Mène, Monit. scient. 1867, pag. 399; Ellis, Dingl. pol. J. 189, pag. 85; Kuhlmann, Note sur l'extraction et l'industrie du soufre dans les solfatares de la Sicile, Lille 1868; A. W. Hofmann, Ber. über die Entwicklung d. chem. Ind. 1875. 12) Wagner, Jahr. f. techn. Chem. 1862, pag. 199; 1877, pag. 283; Nawratil, Dingl. pol. J. 227, pag. 289; Cl. Winkler, Dingl. pol. J. 228, pag. 366. 13) Gerlach, Chem. Ind. 1878, pag. 401. 14) Mène, Monit. scient. 1867, pag. 399. 15) Phipson, Chem. News 5, pag. 337. 16) Kerl u. Stohmann, techn. Chem. III. Aufl., 6, pag. 33. 17) Claus, Dingl. pol. J. 254, pag. 355; D. R. P. 28758. 18) cf. Dingl. pol. J. 142, pag. 395; Berg- und Hüttenmänn. Ztg. 1862, Bd. I, pag. 15; Wagner, Jahresb. techn. Chem. 1862, pag. 199; Smith, Handbook of the manufacture and proof of gunpowder, London 1870, pag. 32. 19) Rössler, Arch. Pharm. 235, pag. 845. 20) Schützenberger, Compt. rend. 66, pag. 746. 21) Silvestri, Ber. 7, pag. 82; Gazz. chim. ital. 1873, pag. 578. 22) Gerner, Compt. rend. 83, pag. 217. 23) F. B. Ahrens, Ber. 23, pag. 2708. 24) Mitscherlich, Ann. Chim. phys. 24,

gelöst wird; die Kenntnis der Löslichkeit in Baumöl, Wachholderöl, Leinöl und Terpentinöl und des Namens »Schwefelbalsam« für die so entstehenden Präparate erfahren wir von BASILIUS VALENTINUS.

Die Ansichten über die chemische Natur des Schwefels blieben lange Zeit völlig unklare; Schwefel war das brennbare Princip in allen verbrennlichen Körpern; jede Verbindung unbekannter Constitution wurde als schweflige betrachtet. Diese Auffassung als Princip der Brennbarkeit verhalf dem Schwefel auch zu seiner Bedeutung bei den Alchemisten: alle Metalle bestanden nach ihnen aus *Mercurius* und *Sulphur*. Freilich bezeichneten diese Namen keineswegs schlechthin Quecksilber und Schwefel, wenn schon in diesen viel von jenen enthalten sein sollte, es waren angenommene Grundstoffe, welche das Princip der Metallicität und das der Verbrennlichkeit zur Anschauung bringen sollten.

Diese unbestimmten und unklaren Begriffe über die Natur des Schwefels werden erst in dem phlogistischen Zeitalter durch klar ausgesprochene Ansichten verdrängt; die phlogistische Theorie erkennt in dem Schwefel eine Verbindung von Vitriolöl mit dem Princip der Verbrennlichkeit, dem Phlogiston. Der vermeintliche Beweis für diese Auffassung bildete eine der Hauptstützen der phlogistischen Theorie.

GLAUBER hatte bereits durch Erhitzen des nach ihm benannten Salzes mit Kohlen und durch Behandlung der so erhaltenen Schwefelleber mit Säuren Schwefel erhalten, dessen Ursprung er freilich aus den Kohlen ableitete. BOYLE erhielt Schwefel beim Behandeln der Schwefelsäure mit Terpentinöl, liess es aber unentschieden, ob derselbe nicht schon in der Schwefelsäure enthalten gewesen sei. Die Erklärung für die Bildung nach diesem Verfahren aus Schwefelsäure und Phlogiston gab erst STAHL in seiner *Zymotechnia fundamentalis* im Jahre 1697; der Schwefel wurde geradezu als »schwefelsaures Phlogiston« bezeichnet. So steht das Phlogiston in ST. F. GEOFFROY's 1718 veröffentlichten Verwandschaftstabellen an der Spitze der basischen Körper, welche zu der Schwefelsäure Verwandtschaft haben. Diese Ansicht blieb die einzig maassgebende, und alle andern, wie die 1703 von HOMBERG ausgesprochene, der Schwefel enthalte auch noch Erde und Metall, kamen nicht mehr zur Geltung.

pag. 264; s. a. SCACCHI, Z. dt. geol. Ges. 4, pag. 167; SCHRAUF, Wien. Akad. Ber. 41, pag. 791; BREZINA, Wien. Akad. Ber. 60, pag. 548. 25) KOPP, Ann. Chem. 93, pag. 129. 26) DAGUIN, Compt. rend. 20, pag. 1667. 27) GERNER, Compt. rend. 83, pag. 217. 28) HOPKINS, DINGL. pol. J. 134, pag. 314. 29) BINEAU, Compt. rend. 49, pag. 799; Ann. Chem. 114, pag. 383. 30) DEVILLE u. TROOST, Ann. Phys. Chem. 108, pag. 636 u. 641. 31) TROOST, Compt. rend. 95, pag. 30. 32) BILTZ, Ber. 21, pag. 2013; Ztg. phys. Chem. 2, pag. 920; cf. RAMSAY, Ztg. phys. Chem. 3, pag. 49 und BILTZ, daselbst 3, pag. 228. 33) RIECKE, Ztg. phys. Chem. 6, pag. 268; Göttinger Nachrichten 1890, pag. 360. 34) HERTZ, Ztg. phys. Chem. 6, pag. 358. 35) BECKMANN, Ztg. phys. Chem. 5, pag. 76. 36) ERDMANN u. MARCHAND, Journ. pr. Chem. 31, pag. 396. 37) STRUVE, Jahresb. 1851, pag. 313. 38) DUMAS, Ann. Chim. Phys. (3) 55, pag. 146. 39) STAS, Jahresb. 1867, pag. 18. 40) CLARKE, Phil. Mag. (5) 12, pag. 101. 41) KOPP, Ann. Chem. 96, pag. 153. 42) BUFF, Ann. Chem. Suppl. 4, pag. 129. 43) BUFF, Ann. Chem. Suppl. 4, pag. 164. 44) KLINGER u. MAASSEN, Ann. Chem. 243, pag. 193; cf. NASINI u. SCALA, Gazz. chim. ital. 19, pag. 526. 45) BUNSEN, Ann. Phys. 141, pag. 1. 46) KOPP, Ann. Chem. Suppl. 3, pag. 291. 47) KOPP, Ann. Chem. 93, pag 129; cf. PISATI, Gazz. chim. ital. 1874, pag. 29; Ber. 7, pag. 361; SPRING, Jahresb. 1881, pag. 1085; RUSSNER, Beibl. Ann. Phys. 6, pag. 199. 48) A. MOITESSIER, Jahresb. 1866, pag. 27. 49) FIZEAU, Compt. rend. 68, pag. 1125; Ann. Phys. 138, pag. 26. 50) REGNAULT, Jahresb. 1863, pag. 65. 51) RUTHERFORD HILL, Chem. News 61, pag. 125. 52) BERTHELOT, Compt. rend. 84,

Ganz gut liess sich auch die Bildung des Schwefels auf nassem Wege erklären, auf welche zuerst von den Gebrüdern GRAVENHORST in Braunschweig 1769 aufmerksam gemacht wurde. Nach ihrer Angabe sollte man frisches Wermuthkraut mit einer Lösung von Glaubersalz übergiessen und faulen lassen: dann bilde sich Schwefel. Da man nun annahm, bei der Fäulniss eines Körpers entweiche das Phlogiston aus ihm, so erklärte sich durch Vereinigung desselben mit der Schwefelsäure des Glaubersalzes die Bildung des Schwefels sehr einfach.

Dieser von fast allen Chemikern getheilten Auffassung gegenüber blieb der Zweifel BOYLE's, blieben die Argumente MAYOW's, welche im Gegensatz zu der phlogistischen Theorie die Bildung der Schwefelsäure aus dem Schwefel zu beweisen suchten, völlig unbeachtet. Durch quantitative Versuche bewies erst 1772 LAVOISIER die Richtigkeit dieser und die Nichtigkeit der phlogistischen Auffassung, und seit dieser Zeit wird der Schwefel als chemisch einfacher Körper, als Element angesehen. Allerdings blieb diese Auffassung nicht unbestritten; CURAUDAU hielt noch 1799 den Schwefel für eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff; GIRTANNER meinte 1800, er bestehe aus Sauerstoff und Wasserstoff, und selbst DAVY glaubte 1809 aus Versuchen, bei denen er Kalium mit Schwefelwasserstoffgas behandelt hatte und das gebildete Schwefelkalium mit Salzsäure weniger Schwefelwasserstoff entwickeln sah, als dem Wasserstoff, welchen das Kalium allein hervorgebracht hätte, entsprach, den Schluss ziehen zu müssen, dass im Schwefel noch Sauerstoff enthalten sei, welcher dem Kalium die Eigenschaft nähme, aus wässriger Säure Wasserstoff zu entwickeln. Doch noch in demselben Jahre wurde dieser Irrthum von GAY-LUSSAC und THÉNARD widerlegt und damit die chemische Einfachheit des Schwefels endgültig festgestellt (1).

Der Schwefel findet sich gediegen in der Tertiärformation, namentlich im oberen Miocän, und im Flötzgebirge zwischen blättrig-krystallinischem Gyps, derbem Kalkstein und bituminösem Mergel und Gyps, seltener im Sandstein; er ist entweder krystallisirt oder tritt in Körnern und Knollen auf und bildet oft bedeutende Nester. So findet er sich namentlich in Sicilien in den Provinzen Caltanisetta, Girgenti, Catania etc.; in Italien, in Spanien, auf Milos, in Griechenland, Polen, Croatien, in Frankreich, in Swoszowice bei Krakau, in Hannover.

---

pag. 674; 90, pag. 1449. 53) THOMSEN, Ber. 13, pag. 959. 54) SALET, Compt. rend. 68, pag. 404; cf. Bull. soc. chim. (2) 22, pag. 543. 55) MULDER, Journ. pr. Chem. 91, pag. 112. 56) BARRETT, Jahresb. 1865, pag. 138. 57) SALET, Bull. soc. chim. (2) 11, pag. 302. 58) SEGUIN, Compt. rend. 53, pag. 1272; SALET, Compt. rend. 73, pag. 559. 59) CHAUTARD, Compt. rend. 79, pag. 1123. 60) PLÜCKER u. HITTORF, Jahresb. 1863, pag. 109. 61) SALET, Compt. rend. 74, pag. 865. 62) GERNEZ, Compt. rend. 74, pag. 803. 63) CIAMICIAN, Wien. Akad. Ber. (2) 77, pag. 839. 64) GORDON, Lond. R. soc. Proc. 27, pag. 270; 28, pag. 155. 65) FOUSSEREAU, Compt. rend. 96, pag. 785. 66) NASINI, Ber. 15, pag. 2878; 18, pag. 254 67) SCHIFF, Jahresb. 1884, pag. 103. 68) COSSA, Ber. 1868, pag. 138; s. a. PAYEN, Compt rend. 34, pag. 456 u. 508. 69) BERTHELOT, Compt. rend. 70, pag. 941. 70) MACAGNO, Chem. News 43, pag. 192. 71) PELOUZE, Compt. rend. 68, pag. 1179; 79, pag. 56; DINGL. pol. J. 193, pag. 152 u. 513. 72) POHL, DINGL. pol. J. 197, pag. 508. 73) L. LIEBERMANN, Ber. 1877, pag. 866. 74) SESTINI, Zeitschr. Chem. 1868, pag. 718. 75) FARLEY, Monit. scient. (3) 9, pag. 685. 76) THÉNARD, Ann. chim. phys. (2) 48, pag. 83; GERNEZ, Compt. rend. 98, pag. 144; 100, pag. 1584; BERTHELOT, Compt. rend. 100, pag. 1328; SABATIER, Compt. rend. 100, pag. 1585; MAQUENNE, Compt. rend. 100, pag. 1499. 71) MITSCHERLICH, Jahresb. 1852, pag. 337. 78) REICHER, Jahresb. 1883, pag. 287. 79) REICHER, Ztg. Kryst. 8, pag. 593. 80) MALLARD, Jahresb. 1885, pag. 383; RUYS, Rec. trav. chim. Pays. Bas. 3, pag. 1; Jahresb. 1884, pag. 336; REICHER, Rec. trav. chim. Pays.-Bas, 2, pag. 246; GERNEZ, Compt.

»Erdiger« Schwefel, d. h. Gemenge von erdigen, thonigen Substanzen und Schwefel kommen in Italien, Polen, Mähren oft in bedeutenden Lagern vor.

Auch in älteren Formationen findet sich, wenn auch seltener, Schwefel, so z. B. auf Quarzlagern im Glimmerschiefer bei Quito, im Trachytconglomerat von Kalinka in Ungarn, nördlich von Clear Lake in Californien auf Dolerit, mit Kaolin gemengt, und unter demselben in Thon.

Sehr häufig wird er in der Nähe von Vulkanen angetroffen; er bildet in Spalten die Schwefeladern und zeigt sich sehr gewöhnlich im Innern der Krater. So überzieht z. B. der Vulkan Purace in Süd-Amerika seinen Krater beständig mit einer Schwefelkruste von 1180 □Meter Oberfläche, welche in zwei Jahren häufig zu 1·26 Meter Dicke anwächst (2). Die Solfatare (d. i. ein im Absterben begriffener Vulkan) bei Bahara Saphicque am rothen Meere soll jährlich an 600000 Kgrm. Schwefel liefern. Auch der Krater des Pic von Teneriffa und der des Berges Alaghez in den armenischen Hochlanden werfen viel Schwefel aus. Nach Koch steigt aus letzterem fortwährend geschmolzener Schwefel empor, der an den Rändern überquillt und nach dem Erkalten von Bewohnern der Gegend mittelst Flintenschüssen losgelöst wird, da der Krater unzugänglich ist. In Californien findet sich an Boraxsee ein Schwefellager von 20000 Tonnen zu je 1016 Kgrm. Schwefelinhalt.

Da die Vulkane Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd exhaliren, so ist die Bildung des Schwefels durch Einwirkung der beiden Gase auf einander in ungezwungener Weise zu erklären: $SO_2 + 2SH_2 = S_3 + 2H_2O$.

Des Weiteren kann die Bildung des gediegenen Schwefels aus Sulfiden und Sulfaten abgeleitet werden.

In den Kalksteinlagern scheint er aus Kiesen durch Hitze entstanden zu sein, die entweder direkt von unterirdischem Feuer oder von dem Verwittern der Schwefelmetalle geliefert worden ist.

Von Sulfaten ist der Gyps die Hauptbildungsquelle des Schwefels; derselbe wird durch faulende, organische Substanzen zu Schwefelcalcium reducirt und dieses dann an der Luft unter Abscheidung von Schwefel theils in Calciumcarbonat, theils wieder in Calciumsulfat übergeführt.

---

rend. 100, pag. 1539; 101, pag. 313. 81) Barilari, Ber. 11, pag. 1385. 82) Maquenne, Bull. soc. chim. (2) 41, pag. 238. 83) Thomsen, Ber. 13, pag. 959. 84) Weber, Ann. Chem. Phys. 141, pag. 432. 85) Rose, Ann. Phys. 47, pag. 166. 86) Deville, Pharm. Centralbl. 1848, pag. 200; Fordos u. Gélis, Pharm. Centralbl. 1854, pag. 294. 87) Mitscherlich, Journ. pr. Chem. 67, pag. 369. 88) Berthelot, Journ. pr. Chem. 31, pag. 396. 89) Lalemand, Compt. rend. 70, pag. 182. 90) Engel, Compt, rend. 112, pag. 866. 91) Wackenroder, Ann. Chem. 60, pag. 189; Sobrero u. Selmi, Ann. chim. phys. (3) 28, pag. 210. 92) Friedel, Compt. rend. 112, pag. 834. 93) Wöhler, Ann. Chem. 86, pag. 373; Vogel, J. Pharm. (3) 29, pag. 433; Schiff, Ann. Chem. 115, pag. 68. 94) Nöllner, Ann. Chem. 108, pag. 19. 95) Dietzenbacher, Compt. rend. 56, pag. 39. 96) Deville, Journ. pr. Chem. 56, pag. 359. 97) Berthelot, Journ. pr. Chem. 71, pag. 364; 70, pag. 941; cf. Favre, Journ. pharm. (3) 24, pag. 344; Jahresb. 1853, pag. 26; Favre u. Silbermann, Ann. chim. phys. (3) 34, pag. 447. 98) Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. 69, pag. 248. 99) Spring, Bull. Acad. Belg. (3) 2, pag. 83. 100) Cloëz, Compt. rend. 46, pag. 485; 47, pag. 819. 101) Knapp, Journ. pr. Chem. (2) 38, pag. 48; 43, pag. 305. 102) Debus, Proc. Chem. Soc. 1888, pag. 18. 103) Engel, Compt. rend. 112, pag. 866. 104) s. Polacci, Ber. 8, pag. 1198. 105) Boillot, Compt. rend. 76, pag. 628 u. 869. 106) Lunge, Ber. 10, pag. 1824. 107) Heumann, Ber. 16, pag. 139. 108) Hempel, Ber. 23, pag. 1456. 109) Vaucher, Bull. soc. chim. 29, pag. 335; Reimann, Färberzeitung 9, pag. 83; Bull. soc. chim. 29, pag. 526; Ber. 10, pag. 1958. 110) Orlowsky,

Nicht unbedeutende Mengen Schwefel entstehen auch durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs der Schwefelquellen: $H_2S + O = H_2O + S$ (7).

Nach Beobachtungen von C. A. YOUNG findet sich auch in der Sonnenatmosphäre Schwefel (3).

In der organisirten Welt trifft man ihn in den Zellen mancher Algen wie Beggiatoa, Oscillaria, Ulothrix an (4).

In Verbindungen findet sich der Schwefel sehr häufig; so mit Metallen als geschwefelte Erze, die man Glanze, Kiese, Blenden nennt wie Bleiglanz, Eisenkies, Zinkblende; als Sulfate, z. B. als Gyps, Anhydrid, Schwerspath, Cölestin, Kieserit, Kainit u. s. w., sowohl in compacten Massen, wie auch in feinerer Vertheilung oder in Lösung in der Ackererde, dem Meerwasser, den Soolwässern, in vielen Quell- und Brunnenwässern.

Als gasförmige Verbindungen findet er sich in der Atmosphäre; als freie Schwefelsäure in einigen natürlichen und namentlich in Grubenwässern (5); schliesslich als Bestandtheil organischer Körper, der Eiweissstoffe, der Haare, Federn, Hörner und in vielen Pflanzen, wo sein Vorkommen zuerst 1781 von DEYEUX nachgewiesen wurde (1, 6).

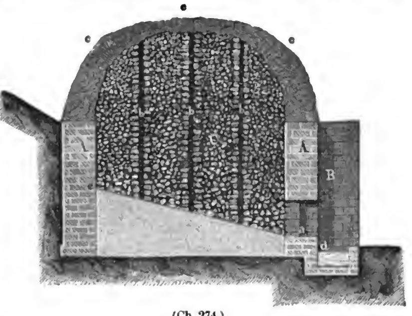
Bei weitem die grösste Menge des in den Handel kommenden Schwefels, etwa $\frac{9}{10}$ desselben, stammt aus Sicilien, wo 1860 : 158000 Tonnen, 1887: 312446 Tonnen, 1889:362312 Tonnen erzeugt wurden. Seine Lagerstätten erstrecken sich dort über ein Gebiet, welches südlich von der Gebirgskette delle Madonie liegt und die Provinzen Caltanisetta und Girgenti, sowie einen Theil der Provinz Catania bis nach Caltagirone, Rommacca und Centuripe hin umfasst. Vereinzelte Lager finden sich noch bei Lercara in der Provinz Palermo und bei Gibellino in der Provinz Trapani. Das Gestein enthält durchschnittlich 10—20%, selten, durch Auswaschungen, bis zu 70—80% Schwefel (8). Nach PARADIS' Berechnung würde der Schwefelreichthum Siciliens zu Ende nächsten Jahrhunderts, nach andern schon in 50—60 Jahren erschöpft sein (8).

Das Vorkommen von Schwefelschichten verräth sich fast immer durch charakteristische Merkmale an der Oberfläche; häufig findet sich dort ein körniges, leicht zu pulverisirendes, weissliches Gestein, welches vorzugsweise aus Gyps

Ber. 14, pag. 2823; cf. SCHUMANN, Ann. Chem. 187, pag. 286; SPRING, Bull. soc. chim. 39, pag. 641; 41, pag. 492. 111) POLACCI, Chem. Centralbl. 1884, pag. 484; Jahresb. 1884, pag. 338. 112) ABBÉ MAILFORT, Compt. rend. 94, pag. 860 u. 1186. 113) MERZ u. WEITH, Ber. 1869, pag. 341; COSSA, Ber. 1868, pag. 117; CORENWINDER, Ann. Chem. 84, pag. 225; JANUARIO, Gazz. chim. ital. 10, pag. 46. 114) MYERS, Ann. Chem. 129, pag. 351; cf. GIRARD, Compt. rend. 56, pag. 797; GELIS, Compt. rend. 56, pag. 1014; GEITNER, Ann. Chem. 129, pag. 351. 115) CROSS u. HIGGIN, Ber. 12, pag. 846; Chem. Soc. J. 35, pag. 249; Ber. 16, pag. 1195. 116) COLSON, Bull. soc. chim. (2) 34, pag. 66. 117) BECQUEREL, Compt. rend. 56, pag. 237. 118) PEAN DE ST. GILLES, Ann. chim. phys. (3) 54, pag. 50. 119) HAUTEFEUILLE, Bull. soc. chim. 7, pag. 199; BERTHELOT, Bull. soc. chim. 31, pag. 310. 120) CHEVRIER, Compt. rend. 69, pag. 56. 121) COSSA, Ber. 1868, pag. 117. 122) BERTHELOT, Bull. soc. chim. (2) 40, pag. 364. 123) HENRY, Bull. soc. chim. 13, pag. 495. 124) GOLDSCHMIDT, Chem. Centralbl. 1881, pag. 489. 125) HEUMANN u. KÖCHLIN, Ber. 15, pag. 416. 126) BRUNNER, DINGL. pol. J. 150, pag. 371. 127) POHL, Daselbst 197, pag. 508; cf. FILHOL u. SENDERENS, Compt. rend. 96, pag. 839. 128) GIRARD, Compt. rend. 56, pag. 797. 129) BELLAMY, Compt. rend. 91, pag. 330. 130) SESTINI, Bull. soc. chim. 34, pag. 490. 131) FILHOL u. SENDERENS, Compt. rend. 93, pag. 152; 96, pag. 1051; 104, pag. 175; VORTMANN u. PADBERG, Ber. 22, pag. 2642. 132) SCHÖNN, Ztg. anal. Chem. 8, pag. 51 u. 398. 133) BRUNNER, Ztg. anal. Chem. 1881, pag. 390. 134) BUNSEN, Ztg. anal. Chem. 18, pag. 266.

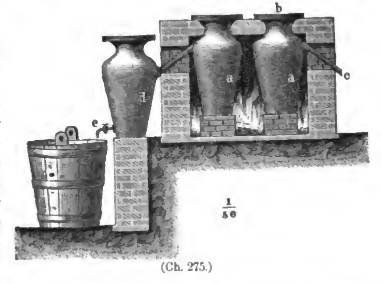
besteht und von den Bergleuten »*briscale*« genannt wird. Man braucht meist nur dem Gange dieses *briscale* zu folgen, um auf ein Schwefellager zu treffen. Auch das Vorkommen kieselführenden Kalksteins, sowie das Auftreten von Schwefelquellen gelten bei Aufspürung von Schwefellagern als willkommene Anhaltspunkte.

Der Abbau der Erze und ihre Aufarbeitung ist meistens nichts weniger als rationell, obwohl in neuerer Zeit mannigfache Verbesserungen Platz gegriffen haben. Die Gewinnung des Schwefels geschieht durch Ausschmelzen; sehr reiches Gestein wird in grossen, eisernen Kesseln ausgeschmolzen; das Gestein sinkt in dem schmelzenden Schwefel zu Boden, wird von Zeit zu Zeit herausgefischt, neues Material eingetragen und so fort, bis der Kessel mit geschmolzenem Schwefel gefüllt ist. Nachdem sich derselbe durch Absetzen möglichst geläutert hat, schöpft man ihn aus und giesst ihn in nasse Holzformen, wo er zu Blöcken erstarrt. Durch Anhaften an dem Gestein und am Boden des Kessels geht viel Schwefel verloren.



(Ch. 274.)

Die Gewinnung des Schwefels aus den Erzen geschieht in »Calcaroni« genannten Meilern. (Fig. 274). Das sind grosse, runde, mit einer Mauer ausgefütterte Vertiefungen von halbkreisförmigem oder halbelliptischem Querschnitt, von einem Durchmesser von ca. 10 Meter und einer Tiefe von etwa 2·5 Meter. Die Sohle besteht aus zwei geneigten Flächen, die in der Mitte zusammentreffen, der Spalte *a*, der Abstichöffnung, entsprechend, und nach dieser zu stark abfallend. Die Spalte *a* »*la morte*« genannt, wird mit kleinen Steinen und Gyps zugesetzt. Das auszuschmelzende Gestein wird so aufgehäuft, dass es die Mauer weit überragt und mit zerbröckeltem Ausschmelzrückstand zugedeckt. Bisweilen bildet man aus grösseren Stücken senkrechte Kanäle *b b*, um eine gleichmässige Verbreitung des Feuers zu sichern. Die Masse wird von oben entzündet, so dass die Verbrennung langsam nach unten zu fortschreitet. Der verbrennende Schwefel, $\frac{1}{3}$—$\frac{2}{3}$ der Gesammtmenge, schmilzt den übrigen aus, der sich auf der Sohle ansammelt und bei *a* abgestochen wird. Aus dem Becken *d* wird er dann noch flüssig in feuchte Holzformen von der Gestalt abgestumpfter Pyramiden geschöpft und kommt in Broten von 50—60 Kgrm. in den Handel. Ein Calcarone von 800 Cbm. Inhalt liefert ca. 200 Tonnen Schwefel, wozu zwei Monate gebraucht werden.



(Ch. 275.)

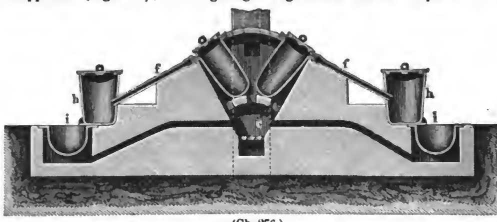
Es erhellt, dass ein derartiger Betrieb, ganz abgesehen davon, dass er äusserst unrationell ist, schwere Uebelstände im Gefolge hat; das entweichende Schwefeldioxyd verpestet die Luft und vernichtet die Felder. Um das letztere nach Möglichkeit zu verhüten, dürfen die Calcaroni nur im Winter brennen.

Vielfach hat man versucht, einen rationelleren Betrieb einzuführen, das Ausschmelzen in eisernen Oefen, mit überhitztem Wasserdampf (9) oder mit Chlorcalciumlösung (10) zu bewerkstelligen; doch sind die meisten derartigen Versuche an dem Widerstande der

Inselbewohner, sowie an dem Mangel an Brennmaterial, Kostspieligkeit der Anlagen etc. gescheitert (11).

Auf den Schwefelwerken des continentalen Italiens wird der Schwefel durch Destillation aus dem schwefelhaltigen Gestein gewonnen. Man wandte früher dazu folgenden Apparat ganz allgemein an (Fig. 275). *a* sind Töpfe aus gebranntem Thon, die in zwei Reihen zu 6 bis 8 Stück in einem länglichen Ofen stehen, eine weite Halsöffnung *b* und ein Abzugsrohr *c* haben, das in die Vorlagen *d* tritt. Die Töpfe werden durch *b* beschickt, durch gut lutirte Deckel verschlossen und dann mit Holz geheizt.

Die Thongefässe sind z. Z. durch grössere, gusseiserne ersetzt worden; man arbeitet in »Doppioni« (Fig. 276), d. h. geneigt aufgestellten Gusseisentöpfen von 1 Meter Höhe und 0·5 Meter Weite mit seitlichem, in eine gusseiserne Vorlage führendem Ableitungsrohr. Eine volle Operation dauert zwölf Stunden; eine Retorte verarbeitet in 24 Stunden 300 Kgrm. Erz. Die Doppioni eignen sich nur für kleine Production, verlangen wenig oder gar kein feuchtes Erz und viel Brennmaterial; auch leiden die Retorten ausserordentlich. Weit besser eignet sich Dampf von einer Spannung von 3 bis 3·5 Atm. zum Entschwefeln der Erze, ein Verfahren, das recht gute Ausbeute giebt.



(Ch. 276.)

Auch durch Schwefelkohlenstoff lässt sich der Schwefel ausziehen und wird in Swoszowice bei Krakau auf diese Weise in sehr reiner Form gewonnen; der Verlust an Schwefelkohlenstoff beträgt nur ½ % und weniger (12).

Aus gypshaltigen Schwefelerzen, Gasschwefel etc. wird der Schwefel mit Vortheil durch überhitzten Wasserdampf (13) abgetrieben.

Der so auf die eine oder andere Art gewonnene Schwefel kommt als Rohschwefel in den Handel; derselbe ist, je nach der Darstellungsweise, von verschiedener Güte. Der sicilianische Rohschwefel besteht aus krystallinischen, durch Zerbröckeln der Blöcke entstandenen Stücken von meist graugelber Farbe. Er ist nicht sehr rein und hat nach MÈNE (14) folgende Zusammensetzung:

In Schwefelkohlenstoff löslicher Schwefel	90·1	96·2	91·3	90·0	88·7
In Schwefelkohlenstoff unlöslicher Schwefel	2	—	1·5	2·1	1·7
Kohlige Substanz	1·0	0·5	0·7	1·1	1·1
Kalkstein oder Cölestin	4·1	1·8	2·5	3·0	2·8
Kieselsand	2·3	1·5	3·3	2·8	5·5
Verlust	0·5	—	0·7	1·0	0·3

Vielfach ist der Schwefel auch durch Arsen und Selen verunreinigt. PHIPSON (15) fand in aus den Solfataren Neapels stammendem:

Schwefel . 87·600 } = 80·458 Schwefel
Arsen . . 11·162 } = 18·304 Schwefelarsen
Selen . . 0·264

Die Analyse bedarf wohl der Bestätigung; ein so hoher Arsengehalt ist jedenfalls nicht die Regel.

Während der Rohschwefel z. B. für die Schwefelsäure-Fabrikation verwendet werden kann, muss er für die meisten Zwecke einer Rectification unterworfen

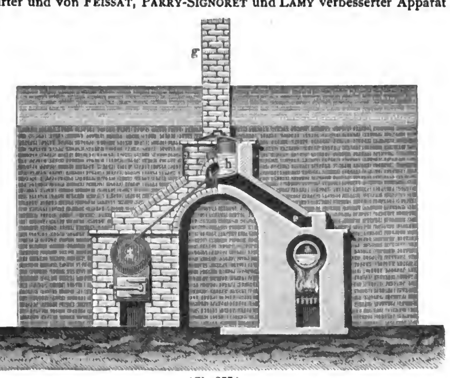
werden; diese besteht in einer Destillation, die aus gusseisernen, nach DUJARDIN linsenförmigen, Retorten, welche eingemauert sind, vorgenommen und in Marseille, Antwerpen, auch in Deutschland (Hermannia in Schönebeck) ausgeführt wird.

Geringe Mengen Schwefel werden auch aus Schwefelerzen beim Rösten oder auch durch Destillation derselben in Eisen- oder Thonröhren, sowie durch nachträgliche Krystallisation auf den Rösthaufen gewonnen; bei der Leuchtgasbereitung setzt sich in den Gascanälen Schwefelsublimat ab (16); aus den das Leuchtgas verunreinigenden Schwefelverbindungen gewinnt man »Gasreinigungs-Schwefel« (D. P. 13108 vom 30. Oktober 1885).

Endlich wird Schwefel aus den Rückständen der Sodafabrikation nach LEBLANC und aus Schwefelwasserstoff abgeschieden. Die letztgenannte Methode wird mit Vortheil in England angewandt zur Aufarbeitung der LEBLANC-Sodarückstände, sowie der bei der Fabrikation von Ammoniumsulfat aus Gaswasser entstehenden Gase (17). Zu dem Ende führt man zu dem Schwefelwasserstoff so viel Luft, dass auf 1 Mol. H_2S ein Atom Sauerstoff kommt und leitet das Gemenge über erhitztes Eisenoxyd in Condensationskammern.

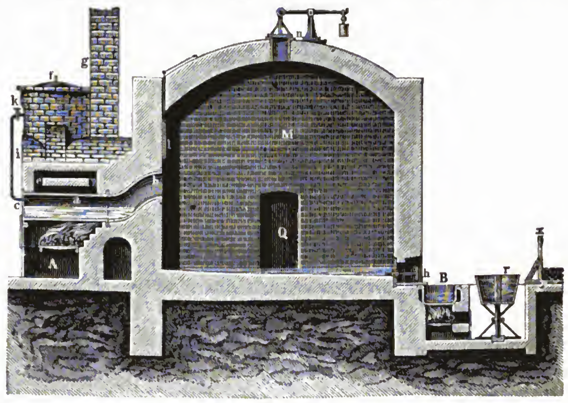
Der Schwefel kommt als »Stangenschwefel«, »Schwefelblumen« und »Schwefelmilch« in den Handel. Stangenschwefel wird bei der Rectification des Rohschwefels durch Destillation nach dem oben erörterten Verfahren erhalten.

Zur beliebigen Bereitung von Stangenschwefel oder Schwefelblumen dient folgender von MICHEL in Marseille construirter und von FEISSAT, PARRY-SIGNORET und LAMY verbesserter Apparat (Fig. 277 u. 278). Derselbe besteht aus zwei Cylindern *a* von 1·5 Meter Länge und 0·5 Meter Durchmesser, die sich vorn an ebenfalls eiserne, aber aufwärts in Form eines Schwanenhalses gebogene Cylinder *b* anschliessen. Von dem Feuerraum *A*, der unter dem vorderen Theil von *a* sich befindet, geht die Flamme durch *e* in die Züge um den Kessel *f*, schmilzt hier den in dem Kessel befindlichen Rohschwefel und zieht dann in den gemeinschaftlichen Kamin *g*. Der Schmelzkessel ist 1 Meter tief und 1 Meter im Durchmesser; er steht durch Hahn und Rohr *i* mit dem Cylinder *a* in Verbindung. Aus dem Cylinder gelangt der Schwefeldampf in die 80 Cbm. fassenden Kammern *M*. Q ist eine geräumige Thüröffnung, die durch eine mit Blei überzogene Thür von Eisenblech geschlossen ist; *l* ist ein Schieber zum willkürlichen Schliessen der Retorte. Am unteren Theil der einen Seite der Kammer ist ein schräger Ausschnitt, durch eine gusseiserne Platte geschlossen, in welchem sich ein Loch von 1 Centim. Durchmesser befindet, das durch die konische Stange *h* mehr oder weniger geschlossen werden kann. Der hier durchsickernde Schwefel fliesst auf eine Platte von Gusseisen und von da in den Kessel *B*, der auf einem Ofen steht. Neben demselben befindet sich ein Drehkübel *r*, der durch Scheidewände in 6—8 Fächer getheilt ist.



(Ch. 277.)

Zur Darstellung von Stangenschwefel werden für die erste Operation die Cylinder *a* mit je 300 Kgrm. möglichst reinem und trocknem Rohschwefel beschickt, darauf geschlossen und zuerst der eine und, nach beendeter Destillation, der andere erhitzt. Durch die Feuerung der beiden Cylinder wird der mit 750—800 Kgrm. Rohschwefel beschickte Kessel *f* hinlänglich erhitzt, so dass der Schwefel sich reinigt, das Wasser sich verflüchtigt, leichtere Körper wie



(Ch. 278)

Holzstücke etc. sich auf der Oberfläche sammeln, während die schwereren wie Sand, Kalkstein, Kies etc. sich zu Boden setzen. Sobald die Destillation im ersten Cylinder beendet ist, füllt man ihn durch das Rohr *F* mittelst des Hahns aus dem oberen Kessel *f* mit geschmolzenem Schwefel. Die durch den heissen Schwefeldampf stark ausgedehnte Luft in der Kammer *M* entweicht durch die Oeffnung *n*, deren Verschluss durch ein Gegenwicht im Gleichgewicht gehalten wird, so dass die Luft ohne Spannung auszutreten vermag. Lässt man die Destillation unausgesetzt andauern, so steigt die Temperatur der Kammer bald über 114°, so dass der Schwefel sich in flüssiger Form ansammelt. Sobald derselbe in der Kammer 12—18 Centim. hoch steht, lässt man ihn durch den Hahn *h* langsam in den erwärmten Kessel *B* fliessen, in dem Maasse, dass ein Arbeiter ihn fortwährend mit einem runden Löffel in die Formen von Holz, welche in dem Drehkübel *r* stehen, füllen kann.

Um Schwefelblumen darzustellen, wird langsamer gearbeitet; die Kammer erhitzt sich nicht bis zum Schmelzpunkte des Schwefels und dieser setzt sich darin pulverförmig ab (18).

Der Stangenschwefel ist oft fast chemisch rein, enthält aber zuweilen kleine Mengen Asche und Arsen.

Die Schwefelblumen enthalten theils in Schwefelkohlenstoff löslichen, theils darin unlöslichen Schwefel in amorpher Form, der sehr allmählich krystallinisch wird. Sie enthalten stets kleine Mengen Schwefeldioxyd und Schwefelsäure (19).

Unter »Schwefelmilch« versteht man aus Polysulfiden durch Säuren niedergeschlagenen Schwefel.

Darstellung. Durch Kochen von Kalkmilch, die aus 1 Thl. frisch gebranntem Kalk und 6 Thln. Wasser hergestellt ist, mit 2½ Thln. Schwefelblumen und 24 Thln. Wasser erhält man ein Filtrat, welches Calciumpentasulfid und Thiosulfat enthält; hierzu setzt man unter beständigem Umrühren so viel reine Salzsäure, dass die Reaction noch alkalisch bleibt (um das Thiosulfat nicht zu zersetzen und Verunreinigungen wie Schwefelarsen etc. in Lösung zu erhalten); durch Dekantiren, Auswaschen, Abpressen und Trocknen erhält man die

Schwefelmilch, Jungfernmilch, *Lac sulfuris*, als rein gelbliches, höchst zartes Pulver, das aus mikroskopischen, vollkommen runden Kugeln besteht.

Der Schwefel kommt in mehreren allotropen Modificationen vor.

I. In Schwefelkohlenstoff löslicher Schwefel.

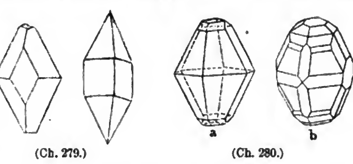
1. Rhombischer, oktaëdrischer, α-Schwefel ist die bei gewöhnlicher oder einer nur wenig darüber liegenden Temperatur entstehende Modification, die indessen auch aus geschmolzenem Schwefel direkt erhalten werden kann. wenn man denselben sehr langsam auf 90° abkühlen lässt (20). Auf ähnliche Weise scheinen die in der Natur vorkommenden rhombischen Schwefelkrystalle entstanden zu sein (21).

Aus überschmolzenem Schwefel kann man sowohl oktaëdrische wie prismatische (s. u.) Krystalle erhalten (22), je nachdem man einen Krystall der einen oder der andern Form in denselben wirft.

Aus seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirt er ebenfalls oktaëdrisch.

Ferner kann man ihn in sehr schöner Form erhalten, wenn man Pyridinbasen, wie Pyridin, Picolin mit Schwefelwasserstoff sättigt und die Lösung ruhig stehen lässt (23).

Auf die eine oder andere Art erhalten, stellt diese Modification hellgelbe, durchscheinende, wachsglänzende Oktaëder dar, deren Farbe mit sinkender Temperatur bis zur Farblosigkeit (bei — 50°) abblasst (Fig. 279 u. 280).



(Ch. 279.) (Ch. 280.)

Die Grundform des rhombischen Schwefels ist eine einfache Pyramide; das Achsenverhältniss a:b:c ist 0·8106:1:1·898; die Winkel an den Polkanten sind = 106° 38′; = 84° 50′; an der Mittelkante = 143° 17′ (24). Die Krystallvarietäten des rhombischen Schwefels sind sehr zahlreich, es sind bis jetzt gegen 30 bekannt; die natürlichen Schwefelkrystalle sind am flächenreichsten, die künstlichen sind einfacher.

Beim Reiben wird der Schwefel stark negativ elektrisch und zeigt einen schwachen Geruch. Er ist sehr spröde und zerbrechlich und wird durch Eintauchen in siedendes Wasser leicht zerreiblich (26).

Lichtbrechungsvermögen zu dem des Wassers 0·204: 1·336.

Das specifische Gewicht wird für den gediegenen Schwefel zwischen 2·033 bis 2·072 schwankend angegeben. Beim Schmelzpunkt zeigt er das spec. Gew. 1·8026, im festen Zustande 1·892 nach Kopp (25), 1·927 nach Osann. Für aus Schwefelkohlenstoff krystallisirten Schwefel fand Deville das spec. Gew. = 2·063, Marchand und Scheerer = 2·050, Bischof = 1·927; für Stangenschwefel ist es = 1·868 bis 1·990 und für Schwefelblumen = 2·086.

Der Schmelzpunkt des rhombischen Schwefels liegt nach Person bei 115°, nach Kopp bei 114·5°; nach Brodie bei 113·6 (Erstarrungspunkt); nach Regnault bei 113° (Erstarrungspunkt); nach Marchand bei 112·2°; nach Frankenheim bei 111·75—112°; nach Marchand und Scheerer bei 111°; nach Quincke bei 108°. Nach Gernez (27) schmilzt der oktaëdrische Schwefel bei 113°, aber nur wenn er sehr kleine Partikel bildet; etwas grössere Stücke zeigen die Erscheinung, dass, sobald sie oberflächlich geschmolzen sind, der Schwefel im Innern sich in mikroskopische Prismen verwandelt, in Folge dessen die bereits geschmolzene

Masse wieder fest wird. Diese Erscheinung tritt nur bei einer 117·4°, den Schmelzpunkt des prismatischen Schwefels nicht überschreitenden Temperatur ein.

Wie prismatischer Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur allmählich zu rhombischem wird, wird dieser allmählich zu prismatischen, wenn man ihn längere Zeit hindurch auf einer Temperatur erhält, welche dem Schmelzpunkt nahe liegt. Die Umwandlung lässt sich aus der Verminderung des specifischen Gewichts leicht erkennen.

Bei verstärktem Druck erhöht sich der Schmelzpunkt; er liegt unter einem Druck von 519 Atm. bei 135·2°, unter einem solchen von 792 Atm. bei 140·5° (28)

Der Schwefel zeigt in hohem Maasse das Phänomen der Ueberschmelzung. Lässt man ihn langsam und vor hineinfallendem Staube geschützt abkühlen, so bleibt er noch unter 95°, in kleineren Mengen noch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt aber sogleich bei der Berührung mit festem Schwefel oder durch Reiben des Gefässes mit einem spitzen Körper unter beträchtlicher Temperaturerhöhung. Bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen, ist der Schwefel hellgelb; bei 150° beginnt er dunkel und dickflüssig zu werden; zwischen 170 bis 200° ist er fast schwarz und so dickflüssig, dass er aus dem umgestülpten Gefässe nicht herausfliesst; bei 330—340° wird er dann wieder dünnflüssig, bleibt aber dunkel gefärbt und verwandelt sich endlich in braunen Dampf. Der Siedepunkt liegt nach REGNAULT unter 760 Millim. Druck bei 448·4°; unter 779·89 Millim. Druck bei 450°; nach HITTORF, DUMAS, DEVILLE und TROOST bei 440° unter gewöhnlichem Druck.

Das specifische Gewicht des Schwefeldampfes, bezogen auf Luft = 1, fand DUMAS = 6·5635, MITSCHERLICH = 6·9 bei Temperaturen zwischen 450—500°, d. i. entsprechend dem Mol. S_6. BINEAU (29) dagegen fand bei 714—743° die Dampfdichte zu 2·7, zwischen 838° und 1162° im Mittel = 2·36; DEVILLE und TROOST (30) bei 860—1040° = 2·23; TROOST bei 665° = 2·92 bis 2·94° (31). Die Versuche ergaben demgemäss, dass das specifische Gewicht mit steigender Temperatur abnahm, um erst bei 800—1000° constant zu werden und auf das Mol. S_2 stimmende Zahlen zu liefern; demnach müssen bei niedrigen Temperaturen, z. B. in der Nähe des Siedepunktes, grössere physikalische Moleküle existiren, oder aber der Dampf ist noch nicht in dem idealen Gaszustande (32, 33). Bestimmungen der Molekulargrösse des Schwefels durch Gefrierpunktserniedrigung ergaben sowohl für Schwefel in Naphtalin (34) wie in Schwefelkohlenstoff (35) Zahlen, die auf die Molekularformel S_8 hinweisen.

Das Atom-Gewicht des Schwefels ist auf verschiedene Weise ermittelt worden und hat stets Zahlen ergeben, welche nahe an 32 liegen; BERZELIUS fand 32·12; ERDMANN und MARCHAND (36) 31·98; STRUVE (37) 32·0026; DUMAS (38) 32·020 (Ag = 108), genauer berechnet 31·992 (Ag = 107·93); STAS (39) 32·074 oder richtiger berechnet 32·059 (O = 16) und 31·994 (richtiger 31·978) (O = 15·96); CLARKE ermittelte 21·074 (O = 16) (40).

Der Schwefel erscheint 2-, 4- und 6-werthig.

Das specifische Volum ist für den rhombischen Schwefel = 15·117 (41); es ist jedoch ein anderes in seinen — besonders organischen — Verbindungen und zwar verschieden, je nachdem der Schwefel ganz an ein Element gebunden und schwer ersetzbar ist, z. B. innerhalb eines Radicals, oder zwei verschiedene

Elemente zusammenhält wie in $CH_3 - S - H$; in ersterem Fall ist das spec. Vol. = 28·6, im letzteren 22·6.

Nach H. L. Buff ist das specifische Volum des 2 werthigen Schwefels = 27·8 bis 28·8; das des 4 werthigen, z. B. in SO_2 = 22·6, und das des 6 werthigen, z. B. in SO_3 = 12·0.

Ebenso macht sich die verschiedene Werthigkeit in der Atomwärme bemerkbar: dieselbe ist bei 2 werthigem Schwefel — in Schwefelmetallen — gleich der des rhombischen Schwefels = 5·4; bei 6 werthigem Schwefel — in Sulfaten — = 3·8 (43).

Die 4 Valenzen des Schwefels in den Sulfinverbindungen sind alle gleich (44).

Die specifische Wärme des rhombischen Schwefels ist nach Regnault zwischen 14° und 99° = 0·1776; nach Bunsen (45) zwischen 0° und 100° = 0·1712; nach Kopp zwischen 17° und 45° = 0·163 (46).

Der Schwefel zeigt eine ungleichförmige Ausdehnung; setzt man das Volum bei 0° = 1, so ist es bei 50° = 1·010; bei 100° = 1·037°; bei 115° = 1·096; bei 115° d. h. im Momente des Schmelzens = 1·150. Das Volum ist zwischen 0° und 115° nicht durch eine Interpolationsformel ausdrückbar. Kopp (47) giebt folgende Formeln:

$$\text{fest} \begin{cases} V = 1 + 0{\cdot}00010458\, t + 0{\cdot}0000026588\, t^2 - 0{\cdot}000000014673\, t^3 \\ \qquad \text{für } t = 0° \text{ bis } t = 90°, \\ V = 1{\cdot}01737 - 0{\cdot}0008526\, d + 0{\cdot}000080157\, d^2 \\ \qquad \text{für } d \text{ über } 78°. \end{cases}$$

flüssig: $V = 1{\cdot}1504 + 0{\cdot}000527\,\delta$ oder $= 1 + 0{\cdot}000458\,\delta$.

Der Ausdehnungs-Coëfficient δ ist für 1° innerhalb der Temperaturintervalle (48):

von 110—120°	= 0·000551	von 225—250°	= 0·000338
„ 120—140°	= 0·000490	„ 250—275°	= 0·000356
„ 140—160°	= 0·000380	„ 275—300°	= 0·000374
„ 160—180°	= 0·000210	„ 300—350°	= 0·000401
„ 180—200°	= 0·000262	„ 350—400°	= 0·000437
„ 200—225°	= 0·000320	„ 400—440°	= 0·000469

Der Ausdehnungscoëfficient verringert sich danach vom Schmelzpunkt bis 170°, wo er ein Minimum erreicht, und nimmt dann in normaler Weise wieder zu.

Der lineare Ausdehnungs-Coëfficient ist bei 40° = 0·00006413; der bei einer Temperaturerhöhung von 1° erfolgende mittlere Zuwachs beträgt in Hundertmillionsteln = 33·48; die Verlängerung der Längeneinheit von 0° bis 100° = 0·006748 (nach dem Winkel von 54° 44′ gegen die drei Achsen des Krystalls) (49).

Die Spannkraft des Schwefeldampfes lässt sich durch die allgemeine Spannkraftsformel (50)

$$\log F = a + b\,\alpha^t + c\,\beta^t$$

ausdrücken, wo F die in Millim. Quecksilberhöhe ausgedrückte Spannkraft, t die in Centigraden ausgedrückte Temperatur bedeutet. Die Constanten sind dann für den Schwefeldampf $a = 5{\cdot}1545031$; $b = -2{\cdot}7445700$; $c = 0$; $\log \alpha = 0{\cdot}9986684 - 1$.

Der Schwefel verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd, SO_2; die Entzündungstemperatur liegt bei 248° (51). Die Verbrennungswärme zu SO_2 beträgt pro Mol. 69·2 Cal. (gasförmig) oder 76·8 Cal. (in Lösung) (52); nach Thomson 71·08 Cal. (gasförmig) (53).

Die blaue Schwefelflamme giebt ein continuirliches Spectrum (54). Unter-

sucht man aber das Licht einer Wasserstoffflamme, die über erhitzen Schwefel geleitet ist, so zeigt sich ein schön blauer Kern, welcher ein schwach unterbrochenes Spectrum mit zahllosen grünen, blauen und violetten Linien giebt, unter denen drei breite, violette besonders hervortreten (55).

Lässt man Schwefeldampf oder Schwefeldioxyd oder Schwefelsäuredampf in eine Wasserstoffflamme treten, so erscheint der innere Flammenkern schön blau und giebt etwa 20 fast gleich weit entfernte Linien im Grün und Blau, die nach der Seite des Violett sich in Streifen gruppiren.

Eine gegen kalte Körper brennende Wasserstoffflamme zeigt in Folge des daran haftenden Staubes, welcher Schwefel oder leicht zersetzbare Schwefel-Verbindungen enthält, einen blauen Ring. Frische Bruchflächen oder vorher vor dem Knallgasgebläse geglühte Theile der Körper zeigen die Erscheinung nicht. Sie wird hervorgerufen durch Schwefel, Schwefelmetalle, Schwefelsäure, durch leichter zersetzliche Sulfate. Die Knallgasflamme sowie die Flamme von Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxyd, Sumpfgas, Leuchtgas geben die Reaction nicht (56, 57).

Das durch elektrische Entladung hervorgebrachte Spectrum des Schwefels unterscheidet sich bei gleicher Lage der Linien durch die grössere Zahl und den Glanz derselben vom Flammenspectrum (58); es verliert unter dem Einfluss eines starken Magneten an Intensität und verschwindet schliesslich ganz (59, 60).

Im Absorptionsspectrum des Schwefeldampfes (61, 62) stimmen die auffallendsten dunklen Sreifen mit den hellen des in der Wasserstoffflamme brennenden Schwefels überein, und haben wie sie ihr Maximum in der brechbarsten Seite.

Durch Druck wird das Schwefelspectrum in so fern geändert, dass im Roth ein continuirlicher Hintergrund erscheint (63).

Der Schwefel ist ein schlechter Leiter für Wärme und ein noch schlechterer für Elektricität; er wird durch Reiben mit einem Katzenfell stark negativ elektrisch.

Das specifische Inductionsvermögen ist = 2·5793 (64).

Leitungswiderstand (65); Atomrefraction (66); Capillaritätsäquivalent (67).

Der oktaëdrische Schwefel wird von Schwefelkohlenstoff vollständig aufgenommen. 100 Thle. Schwefelkohlenstoff lösen (68) bei

— 11°	16·54	Thle. Schwefel
6°	18·75	„ „
0°	23·99	„ „
+ 15°	37·15	„ „
18·5°	41·65	„ „
22°	46·05	„ „
38°	94·57	„ „
48·5°	146·21	„ „
55°	181·34	„ „

Innerhalb der Versuchsgrenze ist die Lösung durch die Interpolationsformel

$$L = 22{\cdot}13 + 0{\cdot}5887449\,t + 0{\cdot}01733661\,t^2 + 0{\cdot}00045638\,t^3$$

ausgedrückt mit dem mittleren Fehler ± 2·0135; die Auflösung erfolgt unter Bindung von Wärme; beim Lösen von 20 Thln. Schwefel in 50 Thln. Schwefelkohlenstoff von 22° beträgt die Temperaturerniedrigung ca. 5°. Die Lösungswärme beträgt für 1 Grm. —12·8 Cal. (69). Die gesättigte Lösung siedet bei 55°, während reines Kohlendisulfid unter 755 Millim. Druck bei 46·8° siedet.

Specifische Gewichte der Lösungen in Schwefelkohlenstoff (70).

Ferner lösen:

100 Thle.	Benzol	bei	26°	. . .	0·965	Thle.	Schwefel.
„	„	„	71°	. . .	4·377	„	„
„	Toluol	„	23°	. . .	1·479	„	„
„	Aethyläther	„	23·5°	. . .	0·972	„	„
„	Chloroform	„	22°	. . .	1·250	„	„
„	Phenol	„	174°	. . .	16·35	„	„
„	Anilin	„	130°	. . .	85·27	„	„

Die Aufnahmefähigkeit der Steinkohlentheeröle gegen Schwefel wächst mit ihrem specifischen Gewichte (71).

Schwefel wird ferner gelöst von Terpentinöl, absolutem Alkohol, Leinöl (zu »Schwefelbalsam«) (72), warmer concentrirter Essigsäure (73), flüssigem Schwefeldioxyd (74), Glycerin (75), von Chlor- und Bromschwefel, sowie sehr reichlich von warmen Pyridinbasen (Verf.); aus letzterer Lösung krystallisirt er beim Erkalten grösstentheils aus.

Wird Schwefel in einer dünnen U-Röhre auf 160° erhitzt, einige Zeit in siedendem Wasser gehalten und dann gerieben oder local erkalten gelassen, so erhält man »perlmutterglänzenden Schwefel« (76).

Der Schwefel ist dimorph; er krystallisirt ausser in der beschriebenen Form, rhombischen Oktaëdern, auch in schiefen, rhombischen Säulen, was zuerst von MITSCHERLICH erkannt wurde.

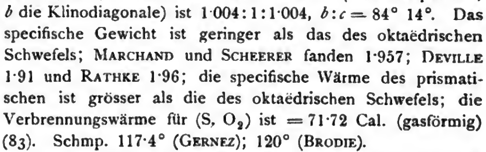
2. Prismatischer, monoklinischer β-Schwefel unterscheidet sich von dem oktaëdrischen nicht nur durch die Krystallform, sondern auch durch die Farbe und andere physikalische Eigenschaften. Er ist nicht beständig, sondern geht mehr oder weniger schnell in oktaëdrischen Schwefel über.

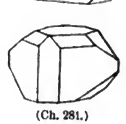
Er bildet sich stets beim Erstarren geschmolzenen Schwefels; deshalb ist in flüssigem Zustande übergehender und in der Vorlage erstarrender Schwefel, sowie Stangenschwefel unmittelbar nach dem Giessen und Erstarren stets prismatisch. Schön krystallisirt lässt er sich erhalten, wenn man eine grössere Menge Stangenschwefel in einem irdenen Tiegel schmilzt, darauf so weit erkalten lässt, dass sich eine erstarrte Decke bildet, diese durchstösst und den noch flüssigen Theil ausgiesst. Die Wandungen des Tiegels sind dann mit schönen, monoklinen Krystallen ausgekleidet. Der prismatische Schwefel ist bräunlich-gelb und durchscheinend, wenn durch Schmelzen erhalten, fast farblos und durchsichtig durch Krystallisation aus Lösungen, wird aber in Folge des Ueberganges in oktaëdrischen bald hellgelb und undurchsichtig. Diese Umwandlung, die durch Erschütterung, sowie durch Berührung mit Schwefelkohlenstoff beschleunigt wird, ist von erheblicher Wärmeentwicklung begleitet; die frei werdende Wärme reicht aus, um die Masse des Schwefels um 12·1° zu erwärmen; für je 1 At. Schwefel werden 72·64 Cal. frei (77). Die Umwandlungstemperatur liegt bei gewöhnlichem Druck bei 95·6°; bei 96·1° findet der Uebergang des rhombischen in monoklinen, bei 95·1° die des monoklinen in rhombischen Schwefel statt (78). Die Umwandlungstemperatur steigt für eine Druckerhöhung von einer Atmosphäre um 0·05° (79, 80).

Prismatischer Schwefel scheidet sich auch beim Verdunsten alkoholischer Schwefelammoniumlösungen in Krystallen aus (80); ebenso neben oktaëdrischem aus siedenden Lösungen des Schwefels in Alkohol, Benzol u. s. w. (82).

Der prismatische Schwefel krystallisirt in monoklinen, rhombischen Säulen (zwei- und eingliedrig) (Fig. 281); das Achsenverhältniss $a:b:c$ (c die Hauptachse, b die Klinodiagonale) ist 1·004:1:1·004, $b:c = 84° 14°$. Das specifische Gewicht ist geringer als das des oktaëdrischen Schwefels; MARCHAND und SCHEERER fanden 1·957; DEVILLE 1·91 und RATHKE 1·96; die specifische Wärme des prismatischen ist grösser als die des oktaëdrischen Schwefels; die Verbrennungswärme für (S, O_2) ist = 71·72 Cal. (gasförmig) (83). Schmp. 117·4° (GERNEZ); 120° (BRODIE).







(Ch. 281.)

Der monokline Schwefel löst sich in Schwefelkohlenstoff unter Uebergang in rhombischen Schwefel; aus geschmolzenem oder destillirtem Schwefel erhaltener prismatischer löst sich in Folge eines Gehaltes an γ-Schwefel (s. u.) nicht vollständig.

3. Weicher Schwefel scheidet sich beim Zersetzen mancher Schwefelverbindungen aus; so bei der Einwirkung von Salzsäure auf Thiosulfate, von Wasser auf Chlor- und Bromschwefel, von rauchender Salpetersäure auf manche Schwefelmetalle, bei der Reaction zwischen Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff, bei der Zersetzung von Polysulfiden durch Säuren (Schwefelmilch) etc. Bisweilen ist der sich ausscheidende Schwefel anfangs so weich, dass er geschmolzenem Schwefel gleicht (84), er wird aber bald körnig weich und erhärtet endlich ganz. Nach dem Auswaschen resultirt er als gelblich- oder graulichweisses Pulver, das beim Erhitzen stets etwas Schwefelwasserstoff entwickelt (85).

Als eine besondere Modification betrachtet BERTHELOT den durch Behandlung von unlöslichem Schwefel mit Schwefelwasserstoffwasser bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden amorphen löslichen Schwefel, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. Derselbe absorbirt bei der Lösung in Schwefelkohlenstoff 15·4 (der rhombische nur 12·8) Cal.

Der weiche Schwefel ist, gleichviel ob derselbe durch schnelles Abkühlen aus geschmolzenem, stark erhitztem Schwefel, oder aus Thiosulfaten, Chlorschwefel etc. dargestellt ist, in Schwefelkohlenstoff nur theilweise löslich (86).

II. In Schwefelkohlenstoff unlöslicher Schwefel.

Unlöslichen Schwefel, frei von löslichem, unmittelbar zu bekommen, ist bisher nicht gelungen; es resultiren aber unter verschiedenen Umständen Gemische von löslichem und unlöslichem Schwefel, aus denen der erstere durch Schwefelkohlenstoff leicht zu entfernen ist.

Erhitzt man Schwefel weit über seinen Schmelzpunkt — am besten zum Sieden — und giesst ihn dann in dünnem Strahle in kaltes Wasser, so erhält man eine plastische, braunrothe Masse — γ-Schwefel —, die erst nach einigen Tagen, schneller beim Kneten mit einem Glasstabe oder beim Eintauchen in Terpentinöl erhärtet und eine wechselnde Menge von unlöslichem Schwefel enthält. Das specifische Gewicht dieses braunen Schwefels fanden ERDMANN und SCHEERER zu 1·957; DEVILLE zu 1·919—1·928; M. MÜLLER zu 1·91—1·93; RATHKE zu 1·91; es ist also kleiner als das des monoklinen Schwefels.

Die dunkle Farbe kommt nicht dem Schwefel als solchem zu (87), sondern rührt von einer Verunreinigung durch Fett her; die geringste Menge Fett genügt, um die Färbung hervorzurufen. Sorgt man für Fernhaltung jeder derartigen organischen Verunreinigung, so resultirt der Schwefel citronengelb.

Der raschen Abkühlung des heissen Schwefels durch kaltes Wasser analog ist offenbar die durch kalte Luft, wie sie zur Erzeugung der Schwefelblumen

herbeigeführt wird. Thatsächlich setzen sich diese zunächst in Form weicher Tröpfchen und Körnchen an, die erst nachträglich erstarren. Deshalb enthalten die Schwefelblumen ebenfalls stets unlöslichen Schwefel, welcher durch Behandeln derselben mit Schwefelkohlenstoff sehr bequem rein zu erhalten ist.

Ebenso enthält durch Destillation dargestellter prismatischer Schwefel, wie auch Stangenschwefel stets die unlösliche Modification, um so mehr, je rascher das Erstarren erfolgt.

Concentrirtes Sonnenlicht — und ebenso elektrisches Licht — bewirkt die Umwandlung von in Schwefelkohlenstoff löslichem in unlöslichen Schwefel, sofern nicht Schwefelwasserstoff gleichzeitig zugegen ist (88); dabei werden nur die ultravioletten Strahlen in das sichtbare Ende bis *G* hin absorbirt, während das Spectrum von *G* bis *A* bestehen bleibt (89).

Desgleichen bedeckt sich die Oberfläche von unterhalb 130° geschmolzenem Schwefel beim Erstarren im Sonnenlichte mit einem unlöslichen Häutchen.

Lässt man das Licht vorher durch eine Lösung von Chlorophyll gehen, so tritt keine Veränderung des Schwefels ein (Salet).

Zersetzt man thionsaure Salze mit Säuren, oder wässrige schweflige Säure durch Elektrolyse oder Erhitzen auf 160—180° oder Schwefelsäure durch den galvanischen Strom, oder lässt man auf die letztere Schwefelwasserstoff oder Phosphorwasserstoff einwirken, so scheidet sich meistens theilweise in Schwefelkohlenstoff löslicher, weicher Schwefel aus, der durch wiederholtes Lösen oder Abdampfen unlöslich wird (91).

Bringt man in 2 Vol. einer bei 25—30° gesättigten und auf ca. 10° abgekühlten Lösung von Salzsäure 1 Vol. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Natriumthiosulfatlösung, so scheidet sich Chlornatrium aus; filtrirt man dieses ab, so trübt sich die Lösung unter Gelbfärbung, und man erhält durch Ausschütteln mit Chloroform und Verdunsten des Lösungsmittels orangegelbe, rhomboëdrische Krystalle (90) mit dem Normalwinkel 40° 50′, optisch einachsig, negativ (92), vom spec. Gew. 2·135. Im Augenblick der Darstellung durchscheinend, beginnen sie nach 3 bis 4 Stunden ihr Volumen zu vergrössern und in den unlöslichen Schwefel überzugehen. Dieser schmilzt bereits unterhalb 100° und ist dann dem weichen Schwefel aus den Thiosulfaten analog.

Die unlösliche Modification wird auch erhalten bei unvollständiger Verbrennung von Schwefelwasserstoff oder Kohlenstoffdisulfid, bei der Zersetzung des ersteren durch rauchende Salpetersäure, Königswasser, Halogene, Chlorschwefel, Eisenoxydlösungen (93, 94), wässrige Chromsäure; sowie durch Einwirkung von Salpetersäure, Schwefeldioxyd und der Halogene auf geschmolzenen Schwefel (95).

Der unlösliche Schwefel ist ein gelbliches, beim Reiben flockig-wolliges, amorphes Pulver, das fast farblos erscheint, so lange es sich unter Schwefelkohlenstoff befindet; unlöslich in Schwefelkohlenstoff, wird es in beträchtlicher Menge von Chloroform, Aether und namentlich Alkohol aufgenommen (96).

Es hält sich unverändert bei gewöhnlicher Temperatur, geht aber bei längerem Erwärmen auf 100°, sowie unter dem Einfluss von Wasser- oder Alkoholdämpfen in krystallinischen, löslichen Schwefel über (97). Das spec. Gew. ist = 2·046 (98); nach Compression auf 8000 At. = 1·9556 bei 0°; = 1·9643 bei 100° (99).

Ueber die Entstehung der unlöslichen Modification des Schwefels lassen sich nur Vermuthungen aussprechen, und diese gehen zum Theil weit auseinander (2, 100).

Schwarzer Schwefel (101) entsteht durch plötzliche Einwirkung einer

hohen Temperatur auf gelben Schwefel; die Bildung wird begünstigt durch Körper, welche Flächenanziehung ausüben können, wie Kohle, Platin, Schwefeleisen u. A. Man erhält ihn durch messerspitzenweises Eintragen einer Mischung von 50 Grm. Schwefelblumen mit 0·2—0·4 Grm. Mandelöl in einen glühenden Tiegel, sowie durch Schmelzen einer Mischung aus gleichen Theilen Schwefel und Soda über ruhigen Fluss hinaus. Eine gesättigte Lösung dieser Schmelze erscheint im auffallenden Lichte dunkelgrün und lässt beim Verdünnen einen schwarzen, flockigen Niederschlag fallen, der durch längeres Auswaschen in graugelben, gewöhnlichen Schwefel übergeht. Schwarz erhält man ihn, wenn man das Auswaschen unterbricht, sobald die Waschwässer hellgelb gefärbt sind, darauf den Niederschlag mit Cyankalium behandelt und dann völlig auswäscht.

Er stellt ein zartes, schwarzes, unter dem Mikroskope stellenweise metallisch glänzendes, amorphes, unschmelzbares Pulver dar, das unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether, heissen, fetten Oelen, kalten Aetzalkalien, Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser ist; schmelzendes Kali oder Salpeter nehmen ihn auf. In unmessbar dünnen Schichten ist er mit reicher blauer Farbe durchscheinend; schmelzendes Cyankalium, Borax oder Chlornatrium nehmen ihn mit blauer Farbe auf. Wird der schwarze Niederschlag aus Natriumschwefelleber, nach Behandlung mit Cyankalium, mit Kieselgallerte oder Thonerdehydrat zusammengerieben, so erhält man durch feinste Vertheilung ebenfalls ein blaues Produkt; dadurch soll die Darstellung von Ultramarinblau auf nassem Wege ihre Erklärung finden (101).

III. In Wasser löslicher Schwefel.

δ-Schwefel ist in colloïdaler Form in WACKENRODER's Flüssigkeit (s. u. bei Pentathionsäure) enthalten und scheidet sich beim Verdunsten des klaren Filtrats als gelbe, zähe, halbflüssige, in Wasser zum Theil lösliche Masse aus (102).

Man erhält ihn ferner als vollkommen wasserlöslichen, flockigen Niederschlag, wenn man die Lösung der Thioschwefelsäure in Salzsäure (s. o.) sich selbst überlässt; die wässrige Lösung ist gelb, zersetzt sich jedoch rasch unter Abscheidung von »weichem« Schwefel (103). —

Der Schwefel hat eine bedeutende Verwandtschaft zu vielen Elementen. Er verbindet sich unter starker Wärmeentwicklung, die sich bis zum Erglühen steigern kann, bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor, Brom, Jod, beim Erwärmen mit Phosphor, Arsen und den meisten Metallen (110); mit Selen, Bor, Silicium; in starker Glühhitze mit Kohlenstoff zu Disulfid; in feinster Vertheilung mit Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur (104), weshalb Gewebe, Papier etc., welche vom Bleichen her oder in Folge der Anwendung von »Antichlor« eine kleine Menge von sehr fein vertheiltem Schwefel enthalten, mit der Zeit brüchig werden. Andererseits vermag so fein auf Geweben vertheilter Schwefel als Beize zu dienen und manche Farbstoffe zu fixiren (109) (LAUTH). Mit feuchtem Sauerstoff verbindet er sich unter dem Einfluss des elektrischen Stromes zu Schwefelsäure (104, 105, 106).

Bei 200° phosphorescirt der Schwefel an Luft oder Sauerstoff (107).

Er verbrennt (s. o.) zu Schwefeldioxyd; bei einem Druck von 40—50 Atm. jedoch wird die Hälfte des Schwefels zu Schwefeltrioxyd verbrannt (108).

Wird Schwefel mit Wasser angerührt stehen gelassen, so wird er durch den Luftsauerstoff (111) zu Schwefelsäure oxydirt; ebenso wirkt Ozon; trocknes Ozon erzeugt mit trocknem Schwefel Schwefeldioxyd (112).

Auch mit Wasserstoff verbindet sich Schwefel direkt (113); leitet man seine Dämpfe zusammen mit Wasserdampf durch ein glühendes Rohr, so wird letzteres unter Wirkung von Schwefelwasserstoff zersetzt (114); desgleichen wird Wasser beim Kochen mit Schwefelblumen zersetzt nach der Gleichung $2H_2O + 3S = 2H_2S + SO_2$ (115); auch nascirender Schwefel wirkt auf Wasser unter Bildung von Schwefelwasserstoff ein (116); zersetzt man Wasser, welches Schwefel suspendirt enthält, elektrolytisch, so bildet sich am positiven Pol Schwefelsäure, am negativen Schwefelwasserstoff (117).

Salpetersäure, Königswasser, Kaliumchlorat und Salzsäure oxydiren zu Schwefelsäure; am leichtesten wird dadurch der γ-Schwefel angegriffen (118); concentrirte Schwefelsäure wirkt nur in der Wärme unter Entbindung von Schwefeldioxyd ein; Schwefeltrioxyd löst unter Bildung von Sesquioxyd mit brauner, grüner oder blauer Farbe.

Jodwasserstoffgas, sowie seine concentrirte Lösung wird durch Schwefel zersetzt; in verdünnter Lösung dagegen zersetzt Jod Schwefelwasserstoff (119).

Unterchlorigsäureanhydrid vereinigt sich direkt mit in Chlorschwefel suspendirtem Schwefel unter Bildung von Thionylchlorid.

Beim Verflüchtigen von Schwefel mittelst des elektrischen Stromes in einer Kohlenoxydatmosphäre entsteht Kohlenoxysulfid (120); dasselbe entsteht auch durch Einwirkung von siedendem Schwefel auf Kohlendioxyd (121), wobei dieses zunächst Dissociation in Kohlenoxyd und Sauerstoff erleidet (122).

Phosphortrichlorid erzeugt bei 130° das Sulfochlorid $PSCl_3$ (123); Pentachlorid bildet Chlorschwefel und Trichlorid (124); beim Erwärmen mit Chlorsulfosäure entsteht Chlorschwefel, Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff (125).

Kochende Alkalilaugen, Kalkhydrat, sowie schmelzende kaustische und kohlensaure Alkalien lösen den Schwefel unter Bildung von »Schwefelleber«, ein Gemenge von Polysulfiden und Thiosulfaten; auch kochendes Ammoniak löst etwas Schwefel unter Bildung von Polysulfid (126), während über 100° im Einschmelzrohr etwas thioschwefelsaures Ammonium erzeugt wird. Kochende Sodalösung nimmt Schwefel wenig (127), Natriumpyrophosphatlösung leicht auf (128).

Löslicher Schwefel liefert nach dem Kochen mit neutralem, schwefligsaurem Natron beim Erkalten auskrystallisirendes Natriumthiosulfat, während unlöslicher Schwefel unter denselben Bedingungen noch unter Entbindung von Schwefelwasserstoff viel weissen Schwefel abscheidet (129).

Bei hoher Temperatur zersetzt Schwefel viele Sulfate und Carbonate unter Bildung von Sulfiden und Schwefeldioxyd bezw. Kohlendioxyd; so entsteht bei 450° aus Schwefel und Calciumsulfat Schwefelcalcium und Schwefeldioxyd; aus Calciumcarbonat Schwefelcalcium und Kohlendioxyd (130, 122). In manchen Metallsalzlösungen werden durch Kochen mit Schwefel Metallsulfide gebildet; namentlich eignen sich zu diesen Reactionen gewisse Oxydulsalze wie Zinnchlorür, Kupferchlorür, Quecksilberoxydulnitrat, die durch die Behandlung mit Schwefel zum Theil in Sulfid, zum Theil in Oxydsalz übergeführt werden. Andere Metallsalze wie Mangan-, Eisen-, Nickel-, Zink-, Cadmiumsulfat, saure Lösungen von Chlorwismuth, Antimonchlorür, Arsensäure und arsenige Säure verändern sich beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen mit Schwefel nicht; ebenso werden unlösliche Silberverbindungen, wie Chlor-, Brom-, Jodsilber beim Kochen mit Wasser und Schwefel nicht oder nur sehr wenig geschwärzt (131).

Auch auf organische Verbindungen wirkt Schwefel vielfach ein.

Die Verwendung des Schwefels ist eine äusserst mannigfaltige; er dient zur

Herstellung von Schwefeldioxyd, Schwefelsäure, Schiesspulver, Ultramarin, Schwefelkohlenstoff u. s. w., zum Vulkanisiren des Kautschuks, zum »Ausschwefeln« von Fässern etc., ferner zur Bekämpfung des die Traubenkrankheit erzeugenden Pilzes *Oïdium Tuckeri* (ROBERT's »Sulfozon« ist mit schwefliger Säure getränktes Schwefelpulver); wegen seiner Leichtentzündlichkeit dient er, um die Verbrennung auf andere, weniger entzündliche Körper zu übertragen (Schwefelfäden, Schwefelhölzer, Zündhölzer); brennender Schwefel wird zum Bleichen von Wolle, Seide, Strohhüten, Korbmacherwaaren, zum Beseitigen von Rothweinflecken benutzt; auch Feuer löschend ist derselbe; die Masse der BUCHER'schen Feuerlöschdosen, die aus 66 Thln. Salpeter, 30 Thln. Schwefel und 4 Thln. Kohle besteht, wirkt durch das bei der Verbrennung entstehende Schwefeldioxyd, welches bei seiner Bildung den verfügbaren Sauerstoff verbraucht und die Luft gleichzeitig verdrängt.

Geschmolzener Schwefel wird zu Abgüssen, zu Abformungen und Formen verwandt; mit Eisenoxyd zusammengeschmolzen, giebt er einen Kitt für Telegraphenisolirkapseln; mit Sand oder Glaspulver eine sehr feste Masse, die widerstandsfähig gegen Säuren ist, und die man als Material für Schwefelsäurekammern empfohlen hat (Zeiodelith); mit Quarzmehl und färbenden Substanzen gefärbte Massen, die zu Stockknöpfen, Brochen, Petschaften etc. verwendbar sind; Schwefelblumen, Eisenfeilspähne, Salmiak und Wasser geben den Eisenkitt.

Schliesslich wird Schwefel sowohl innerlich wie äusserlich als Heilmittel angewendet.

Welche Sorte Schwefel man verwenden kann resp. muss, ergiebt sich leicht aus dem Zwecke; für gröbere Verwendung, wo ein geringer Gehalt an erdigen Verunreinigungen belanglos ist, nimmt man Rohschwefel; für Präparate wie Schiesspulver etc. Stangenschwefel; als Kitt und dergl. Schwefelblumen. Diese haben den mitunter gefährlichen Nachtheil (z. B. bei Feuerwerkskörpern), von ihrer Bereitung her mit Schwefelsäure verunreinigt zu sein, von der man sie durch Waschen mit Wasser oder, um gleichzeitig Arsen zu entfernen, Ammoniak befreit; diese »*Flores sulfuris loti*« dürfen keine Reaction auf Lackmuspapier geben.

Die Reinheit des Schwefels giebt sich durch seine Farbe, sowie beim Verbrennen zu erkennen. Reiner Schwefel ist hellgelb, graue Farbe deutet auf erdige Beimengungen, braune auf organische Substanz, röthliche auf Selen; er muss vollständig, ohne Rückstand zu hinterlassen, verbrennen.

Schwefelarsen lässt sich durch Ammoniumcarbonat oder verdünntes Ammoniak extrahiren und daher im Filtrate nachweisen.

Selen erkennt man durch Verpuffen mit Salpeter, Auflösen des Rückstandes in heisser Salzsäure und Zusatz von schwefliger Säure, welche Selen roth fällt.

Organische Substanz macht sich beim Verdampfen des Schwefels im Reagenzrohre durch kohligen Rückstand bemerkbar.

Nachweis und Bestimmung des Schwefels.

Die einfachste Methode, Schwefel in einer Verbindung nachzuweisen, ist die »Heparreaction«: man erhitzt die fein gepulverte Substanz mit 2—3 Thln. trockner Soda in der Reductionsflamme des Löthrohrs auf der Kohle, bringt die Schmelze auf eine blanke Silbermünze und befeuchtet mit Wasser; es entsteht bei Anwesenheit von Schwefel in der zu untersuchenden Substanz durch die gebildete Schwefelleber ein schwarzer Fleck von Schwefelsilber.

BUNSEN führt die Reaction so aus, dass er das eine Ende eines Schwefelhölzchens mit einem oberflächlich verflüssigten Sodakrystall bestreicht, darauf das Holz langsam verkohlen lässt und an die Spitze dieses Kohlenstäbchens die zu untersuchende Probe bringt; durch Erhitzen in dem reducirenden Theil der BUNSENflamme wird die Heparbildung hervorgerufen.

Dieselbe Reaction giebt Selen.

Man kann auch den Schwefel durch Erhitzen mit Kalium, Natrium oder Magnesium in Schwefelmetall überführen, die Schmelze in saures Wasser eintragen und so den Schwefel als Schwefelwasserstoff nachweisen (132).

Auch die meisten andern Schwefelmetalle liefern beim Uebergiessen mit Säuren Schwefelwasserstoff, so Schwefeleisen, Schwefelzink, Schwefelmangan, Schwefelantimon etc. Bei löslichen Polysulfureten scheidet sich in diesem Falle auch ein weisser Niederschlag von fein vertheiltem Schwefel aus, den man nach dem Abwaschen dadurch erkennt, dass er beim Erhitzen im geschlossenen Rohre sich ohne Rückstand und mit Sublimation von gelbem Schwefel verflüchtigt, beim Verbrennen an der Luft aber mit blauer Flamme unter Ausstossung erstickender Dämpfe verbrennt. Die in verdünnten Säuren unlöslichen Sulfide (z. B. Schwefelkies, FeS_2) lösen sich beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure oder in Königswasser, oft unter Schwefelabscheidung, und gehen dabei in Schwefelsäure über, die man mit Chlorbaryum nachweisen kann.

Manche Schwefelmetalle geben beim Erhitzen im einerseits zugeschmolzenen Glasrohr ein Sublimat von Schwefel. Beim Erhitzen in Luft geben dieselben Schwefeldioxyd, welches man am Geruch und an der Röthung von angefeuchtetem blauem Lackmuspapier erkennt.

Eine sehr charakteristische und scharfe Reaction für lösliche Schwefelmetalle ist die, dass dadurch eine Lösung von Nitroprussidnatrium intensiv blauroth gefärbt wird.

Man kann zum Nachweise des Schwefels auch die zu untersuchende Substanz mit concentrirter Kalilauge mengen, Nitrobenzol und Weingeist zusetzen und unter Umrühren stehen lassen: bei Anwesenheit von Schwefel tritt nach kurzer Zeit Rothfärbung auf (133).

Schliesslich kann man den Schwefel stets als Schwefelsäure nachweisen, zu welchem Zweche man die zu prüfende Substanz mit Salpetersäure, Königswasser, Kaliumchlorat und Salzsäure oder durch Schmelzen mit Soda und Salpeter oxydirt und darauf mit Chlorbaryum prüft.

Quantitative Bestimmung des Schwefels.

Analyse des käuflichen Schwefels. Feuchtigkeitsgehalt wird durch Trocknen einer grösseren Probe bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur (bei Anwesenheit von Bitumen bei 70°) bestimmt.

Kohlige Substanzen und Asche bestimmt man durch vorsichtiges Erhitzen von ca. 10 Grm. Schwefel im Rose'schen Tiegel, zuletzt im Wasserstoffstrome, bis aller Schwefel entfernt ist. Nach dem Erkalten findet man das Gewicht von Kohle und Asche. Man erhitzt nunmehr bei Luftzutritt, wobei die Kohle verbrennt, und die Asche zurückbleibt.

Zur Bestimmung des Arsens löst man 10 Grm. Schwefel in Kalilauge und sättigt die Lösung mit Chlor; das Filtrat versetzt man mit Salzsäure und dampft es damit mehrmals zur Hälfte ab, worauf man das Arsen mit Schwefelwasserstoff fällt (134).

Da das Arsen im Schwefel meist als Schwefelarsen vorhanden ist, kann man es auch durch Ammoniakwasser ausziehen, das Filtrat mit Salzsäure ansäuern und so das Schwefelarsen fällen.

Oder man (135) wäscht den Schwefel mit verdünnter Salpetersäure aus und behandelt dann mit Ammoniak; die Lösung wird mit Silbernitrat gefällt, mit Salpetersäure angesäuert, das Schwefelsilber abfiltrirt, in heisser Salpetersäure gelöst und das Silber als Chlorsilber bestimmt. 6 Mol. $AgCl$ entsprechen 1 Mol. As_2S_3.

Einfacher, aber weniger genau, titrirt man die vorsichtig mit Salpetersäure neutralisirte Arsenlösung mit Silbernitrat unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator.

Selen bestimmt man durch längeres Kochen mit überschüssiger Cyankaliumlösung, Filtriren und Fällen mit Salzsäure; man muss mehrere Tage stehen lassen. Das Selen wird etwas unter 100° getrocknet und gewogen.

Besser als Kochen mit Cyankalium ist Schmelzen mit der 8—10 fachen Menge desselben in langhalsigem Kolben im Wasserstoffstrome.

Man kann auch den käuflichen Schwefel mit einem Gemisch gleicher Theile Soda und Salpeter in einen gelinde glühenden Tiegel eintragen, das Gemenge des gebildeten schwefelsauren und selensauren Alkalis mit Wasser kochen, filtriren, darauf, um die Selensäure in selenige Säure überzuführen, längere Zeit mit Salzsäure erhitzen und schliesslich die selenige Säure durch Schwefeldioxyd zu Selen reduciren.

Chlor bestimmt man in gewöhnlicher Weise im wässrigen Auszuge; ebenso schweflige Säure, Schwefelsäure etc. (s. u.).

Man kann den Schwefel auch direkt bestimmen durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff und Bestimmung des gelösten Schwefels; oder durch Oxydation mit Chlor in alkalischer Lösung, wobei er in Schwefelsäure übergeht u. s. w.

Schwefelwasserstoff,*) Hydrothionsäure, H_2S, wird mit Sicherheit zuerst im 16. und 17. Jahrhundert erwähnt, wobei es in den allgemeinen Ausdruck »schweflige Dämpfe« mit einbegriffen ist. Erst SCHEELE untersuchte es genauer und bezeichnete es als aus Schwefel, Phlogiston und Wärme zusammengesetzt, da er beobachtet hatte, dass er sich beim Erhitzen von Schwefel in brennbarer Luft bildet. Die richtige Zusammensetzung ermittelte 1796 BERTHOLLET. In die deutsche Nomenklatur wurde die Bezeichnung »Schwefelwasserstoff« durch SCHEERER und GILBERT in den letzten Jahren des vorigen Jahrhunderts, der Name »Hydrothionsäure« durch TROMMSDORF 1801 eingeführt.

Schwefelwasserstoff findet sich in vulkanischen Gasausströmungen, so in den Exhalationen der Borsäurefumarolen von Toscana, in manchen Mineralwässern, in faulen Eiern, in Kloaken; gleichzeitig mit massig auftretendem Schwefel ist es, in Hohlräumen eingeschlossen, im Stassfurter Salzlager im Salzthon an der Berührungsfläche mit dem Steinsalz aufgefunden worden (1).

Schwefelwasserstoff entsteht durch direkte Vereinigung der Elemente, wenn

*) 1) PFEIFFER, Arch. Pharm. 227, pag. 1134. 2) CORENWINDER, Ann. chim. phys. (3) 44, pag. 77. 3) COSSA, Ber. 1868, pag. 117; MERZ u. WEITH, Ber. 1869, pag. 341; MYERS, Ber. 1872, pag. 259. 4) CHEVRIER, Compt. rend. 69, pag. 136. 5) BOILLOT, Compt. rend. 70, pag. 97. 6) GEITNER, Ann. Chem. 129, pag. 350; GIRARD, Compt. rend. 56, pag. 797; dagegen GÉLIS, Compt. rend. 56, pag. 1014. 7) FORDOS u. GÉLIS, Ann. chim. phys. (3) 18, pag. 86. 8) GRAHAM-OTTO, anorg. Chemie, V. Aufl. 9) HIGHTON, Chem. News 26, pag. 117; 27, pag. 152; s. a. SKEY, Chem. News 27, pag. 116. 10) REINSCH, Journ. pr. Chem. 1838, pag. 42. 11) GALLETLY, Chem. News 24, pag. 162. 12) J. MÜLLER, Berlin. klinisch. Wochenschr. 1887, No. 23. 13) REYL-PAILHADE, Compt. rend. 106, pag. 1683; 107, pag. 43. 14) CL. WINKLER, Ztg. anal. Chem. 27, pag. 26. 15) v. d. PFORDTEN, Ber. 17, pag. 2897. 16) O. JACOBSEN, Ber. 20, pag. 1999. 17) EDWARD WILLIAM PARNELL in Chester u. JAMES SIMPSON in Liverpool, Lancaster, England, D. P. 35122 u. 39667 vom 8. Oktober 1886, Kl. 75. 18) A. PEDLER, Chem. Soc. 1890, pag. 625. 19) PIRIA, Ann. Chim. Phys. 74, pag. 331. 20) GMELIN-KRAUT, anorg. Chemie, VI. Aufl. 21) DUMAS, Ann. Chim. Phys. (3) 18, pag. 502. 22) ST. CLAIRE DEVILLE, Compt. rend. 35, pag. 261. 23) SKEY, Chem. News 27, pag. 161; DINGL. pol. J. 208, pag. 236. 24) SCHÖNFELD, Ann. Chem. 93, pag. 26; 95, pag. 10. 25) THOMSEN, Ber. 1873,

man Wasserstoff und Schwefeldampf über auf 400° erhitzten Bimstein (2), oder in oder über siedenden Schwefel leitet (3); auch wenn die Componenten im Rohre auf 440° erhitzt werden (HAUTFEUILLE). Ferner entsteht Schwefelwasserstoff durch Ueberschlagen von elektrischen Funken in einem Gemisch von Schwefeldampf und Wasserstoff (4); auch in reinem Wasserstoff, wenn die Elektroden von Schwefelblumen umgeben sind (5); desgleichen wenn Wasser- und Schwefeldampf durch ein erhitztes Rohr geleitet werden oder durch in Wasser suspendirten Schwefel ein galvanischer Strom geht; auch wenn Wasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf über erhitzten Platinschwamm geleitet werden, entsteht unter Abscheidung von Kohle Schwefelwasserstoff (3).

Beim Erhitzen von Schwefel mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 200° bildet sich unter beim Erkalten verschwindender Blaufärbung der Flüssigkeit Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure (6); auch beim Kochen von Schwefel mit Schwefelalkalimetallen und Wasser (7), sowie mit wässrigem Natriumpyrophosphat entwickelt sich Schwefelwasserstoff; ferner bei der Einwirkung von Schwefel auf gasförmige oder sehr concentrirte wässrige Jodwasserstoffsäure.

Bei chemischen Reactionen bildet sich Schwefelwasserstoff aus schwefelhaltigen Verbindungen sehr häufig; so bei der Zersetzung mancher Schwefelmetalle durch Säuren, bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf einige Sauerstoffsäuren des Schwefels, auch von Wasserstoffgas auf Schwefelmetalle. Er bildet sich bei der trocknen Destillation schwefelhaltiger, organischer Substanzen (z. B. der Steinkohlen) und bei deren Fäulniss; auch aus Sulfaten, namentlich Gyps, kann durch faulende, schwefelfreie, organische Substanz Schwefelwasserstoff entstehen. Der Geruch der faulen Eier, der Kloaken, der stehenden Gewässer, in denen organische Ueberreste vorkommen, der Geruch der Darmgase lassen so die Entstehung aus organischen Stoffen erkennen.

Auch im Trinkwasser (durch faulendes Holz) (8) und im Meerwasser findet sich bisweilen Schwefelwasserstoff; so fand LEWY in der Gegend von Caen auf 3000 Thle. Meerwasser 1 Thl. Gas. Viele Meerespflanzen entwickeln, feucht der Sonne ausgesetzt, Schwefelwasserstoff. Auch in jungem Wein findet er sich bisweilen, indem die Sulfate bei der Gährung reducirt, und die gebildeten Sulfide durch die Säuren des Weines zersetzt werden. Geringe Mengen Schwefelwasserstoff sind im Tabakdampf aufgefunden worden.

---

pag. 1533. 26) CARIUS, Ann. Chem. 94, pag. 140. 27) WÖHLER, Ann. Chem. 33, pag. 125. 28) FORCRAND, Ber. 15, pag. 1182; Compt. rend. 95, pag. 129. 29) FORCRAND u. VILLARD, Compt. rend. 106, pag. 1402. 30) CAILLETET u. BORDET, Compt. rend. 95, pag. 58. 31) FORCRAND u. VILLARD, Compt. rend. 106, pag. 849. 32) FARADAY, Ann. Chem. 56, pag. 156. 33) REGNAULT, Mém. de l'Acad. 26. 34) FARADAY, Phil. Trans. 1823, pag. 160 u. 189. 35) FARADAY, Phil. Trans. 1845, Bd. I, pag. 170. 36) MELSENS, Compt. rend. 77, pag. 781. 37) CROULLEBOIS, Ann. chim. phys. (4) 20, pag. 136. 38) THOMSEN, Ber. 1873, pag. 1533; POGG. Ann. 140, pag. 522. 39) MYERS, Ann. Chem. 159, pag. 124. 40) MOHR, Ztg. anal. Chem. 8, pag. 113; RAAB, N. Repert. Pharm. 19, pag. 10. 41) AHRENS, Ber. 23, pag. 2708. 42) BAUDRIMONT, Bull. soc. chim. 1861, pag. 118. 43) SMITH u. KELLER, Ber. 23, pag. 3373. 44) SMITH u. KELLER, Chem. News 62, pag. 290. 45) E. BAUMANN, Ber. 23, pag. 60 u. 1869. 46) THOMSEN, POGG. Ann. 140, pag. 497. 47) KOLBE, Journ. pr. Chem. (2) 4, pag. 412. 48) BERTHELOT, Compt. rend. 78, pag. 1175 u. 1247. 49) DIVERS u. TAMASESA HAGA, Chem. Soc. 1887, pag. 48. 50) CARO u. E. FISCHER, Ztg. anal. Chem. 23, pag. 226; Ber. 16, pag. 2234; cf. REINITZER, Chem. Ztg. 1881, pag. 183. 51) BUNTE, Journ. f. Gasbel. 1888, pag. 853. 52) Lehrb. der techn. Gasanalyse 1885, pag. 83. 53) FRESENIUS, Ztg. anal. Chem. 10,

Es entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Aufbewahren von Schwefelblumen unter Quellwasser (65).

Es entsteht ferner bei der Elektrolyse von concentrirter Schwefelsäure, sowie auch von verdünnter bei Anwendung von Zink als positiver und Kohle als negativer Elektrode (9); desgleichen bei Einwirkung mancher Metalle, z. B. Zink auf concentrirte Schwefelsäure; ebenso beim Einleiten von Leuchtgas in kochenden Schwefel (66).

Beim Erhitzen von Schwefel mit Rindertalg (10), Paraffin (11), von Schwefelmangan mit Ammoniumsulfat (8), beim Zersetzen einiger Sulfide wie Schwefelphosphor, Schwefelbor, Schwefelaluminium mit Wasser wird Schwefelwasserstoff gleichfalls erhalten.

Auch im Harn findet sich mitunter, durch Mikroorganismen erzeugt, Schwefelwasserstoff (12).

Schliesslich wird durch eine nicht näher bekannte, »Philothion« genannte Substanz, die sich in Bierhefe, frisch abgeschnittenen Spargelschösslingen, frischem Schafblut, Hühnereiweiss etc. findet, Schwefel in der Kälte in Schwefelwasserstoff übergeführt (13).

Zur Darstellung von Schwefelwasserstoff verwendet man in den Laboratorien fast immer Schwefeleisen (64) und verdünnte Schwefel- oder Salzsäure; da das Schwefeleisen meist durch Eisen verunreinigt ist, wird sich neben Schwefelwasserstoff auch Wasserstoff entwickeln, was selten schadet; will man das letztere Gas vermeiden, so kann man das Schwefeleisen durch Schwefelantimon ersetzen. Zum Trocknen des Gases darf nur Chlorcalcium (nicht Schwefelsäure) verwendet werden.

Höchst bedenklich, und bei gerichtlichen Analysen zu den folgenschwersten Irrthümern Veranlassung gebend, kann eine Verunreinigung des Schwefelwasserstoffs durch Arsenwasserstoff sein. Man versäume nie in solchen Fällen, sich durch sorgfältigste Prüfung von der Reinheit des Schwefelwasserstoffs zu überzeugen. Leicht kann man denselben rein erhalten, wenn man statt Schwefeleisen Schwefelnatrium (68), Schwefelcalcium (69), Magnesiumsulfhydrat (70) oder Schwefelbarium, bereitet durch Erhitzen von 100 Thln. Schwerspath, 25 Thln. Steinkohle und 20 Thln. Kochsalz bis zur Weissgluth, zu seiner Darstellung verwendet (14). Will man diesen Ersatz des Schwefeleisens umgehen, so muss man den Schwefelwasserstoff einer entsprechenden Reinigung unterwerfen, indem man

---

pag. 75. 54) LUNGE, Ztg. angew. Chemie 1890, pag. 573. 55) CLASSEN, quant. Analyse, III. Aufl., pag. 143; Ber. 16, pag. 1061. 56) ELIASBERG, Ber. 19, pag. 320. 57) OSMOND, Bull. soc. chim (2) 43, pag. 70. 58) FISCHER's Jahresb. 1886, pag. 32. 59) LESTELLE, Ztg. anal. Chem. 2, pag. 94. 60) MOHR-CLASSEN, Titrirmethoden VI. Aufl., pag. 244. 61) REBS, Ann. Chem. 246, pag. 356. 62) HOFMANN, Ber. 1, pag. 81. 63) E. SCHMIDT, Ann. Chem. 180, pag. 287. 64) CASAMAJOR, Chem. News 44, pag. 44. 65) BÖHM, Mon. Chem. 3, pag. 224. 66) TAYLOR, Chem. News 47, pag. 145. 67) Engl. Pat. 5428 vom 17. Nov. 1883. 68) FINKENER, Ber. 11, pag. 1641. 69) R. OTTO, Ber. 12, pag. 218. 70) SISSON, Journ. Soc. Chem. J. 5, pag. 210. 71) BERTHELOT, Ber. 12, pag. 1019. 72) BERTHELOT, Ber. 12, pag. 360 u. 2380. 73) KESSEL, Ber. 12, pag. 2305. 74) DELFFS, Ber. 12, pag. 2182. 75) KÖHLER, Ber. 11, pag. 205. 76) BEILSTEIN u. KURBATOW, Ber. 11, pag. 2056. 77) MERZ u. WEITH, Ber. 13, pag. 722. 78) LIDOW, Journ. russ. chem. Ges. 1881 (1), pag. 514; Ber. 14, pag. 2712. 79) BELLUCCI, Gazz. chim. 1881, pag. 545; Ber. 15, pag. 542. 80) BAUBIGNY, Compt. rend. 94, pag. 961. 81) FORCRAND, Ann. chim. phys. V., 28, pag. 5. 82) D. P. 35622 vom 29. Aug. 1885, Kl. 12.

ihn entweder über auf 350—360° erhitztes käufliches Schwefelkalium (15) oder vor dem Waschen mit Wasser über Jod (16) leitet.

Mitunter werden auch zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff Sulfide verwendet, die nicht direkt in dem Sinne zersetzbar sind, z. B. Bleiglanz; derselbe entwickelt, mit verdünnter Säure übergossen, keinen Schwefelwasserstoff, wohl aber, wenn man metallisches Zink hinzubringt (23).

In grossen Mengen wird Schwefelwasserstoft auf folgende Weise gewonnen: Das sich beim Ammoniaksodaprocess bildende Ammoniumchlorid wird durch Erhitzen mit LEBLANC-Sodarückständen oder andern, Schwefelcalcium enthaltenden Massen zersetzt, wodurch Chlorcalcium und Schwefelammonium gebildet werden (17). Die Dämpfe des letzteren werden in Wasser oder einer schwach ammoniakalischen Lösung absorbirt, bis die Flüssigkeit 8—10 § Ammoniak enthält. Diese Lösung wird in den beim SOLVAY-Process verwendeten Thürmen mit Kohlendioxyd zersetzt; es bilden sich Ammoniummono- und bicarbonat und Schwefelwasserstoff (17, 82).

Das sich abscheidende Bicarbonat wird mit einer Chlornatriumlösung gerührt zur Bildung von Natriumbicarbonat und Chlorammonium, welch letzteres wieder mit Sodarückständen zersetzt und so in den Process zurückgeführt wird.

Nach einem andern Verfahren (67) wird Baryum- oder Strontiumsulfat mit Kohle reducirt und das Sulfid bei 370—470° durch überhitzten Dampf in Hydroxyd und Schwefelwasserstoff zersetzt (78).

Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, höchst unangenehm riechendes Gas, dessen spec. Gew. von GAY-LUSSAC und THÉNARD zu 1·1912; von THOMSON zu 1·1791 gefunden worden ist gegen die Theorie = 1·17691 (Luft = 1). 1 Liter des Gases wiegt bei 0° und 760 Millim. Druck 1·5223 Grm. Es verhält sich wie eine sehr schwache Säure, röthet Lackmus vorübergehend.

Das Gas unterhält nicht die Verbrennung, verbrennt aber an der Luft mit blauer, wenig leuchtender Flamme zu Wasser und Schwefeldioxyd; bei ungenügendem Luftzutritt scheidet sich der Schwefel als solcher höchst fein vertheilt ab und als Verbrennungsprodukt erhält man nur Wasser. Gemische von Schwefelwasserstoff mit Luft oder Sauerstoff sind explosiv (18), am stärksten, wenn auf 2 Vol. des ersteren 3 Vol. Sauerstoff kommen.

Die Entzündungstemperatur des Schwefelwasserstoffs liegt ziemlich niedrig; es ist schon durch Kohle und Eisen in schwach rothglühendem Zustande entzündlich.

Verbindet man die Mündung des Kolbens, in welchem Schwefelwasserstoff entwickelt wird, mit der Mündung einer umgekehrten Flasche, deren Boden abgesprengt ist, so dass sich in ihr ein Gemenge von Schwefelwasserstoff und Luft bildet, so lässt sich dieses durch glühende Kohlen, brennenden Zunder, glühendes Eisen, Lava etc., aber nicht durch glühendes Kupfer, Zink etc. entzünden. Die Verbrennung besteht in der Bildung eines dicken, weissen Nebels, der sich vom glühenden Körper aus durch das ganze Gasgemenge verbreitet. Hierbei erhält man Wasser, Schwefeldioxyd und Schwefel. Aehnliche sich meterweit ausdehnende Nebel geben die Fumarolen von Agnano beim Annähern brennenden Zunders in Folge ihres Gehaltes an Schwefelwasserstoff (19).

Platinschwamm entzündet nicht den mit Sauerstoff gemengten Schwefelwasserstoff; ist aber gleichzeitig Wasserstoff vorhanden, so erglüht der Platinschwamm in dem Knallgase, und es tritt Entzündung ein. Platinpapierasche oder Palladiumpapierasche muss auf ca. 100° erhitzt werden, um im Schwefelwasserstoffstrom zu erglühen, worauf bisweilen auch Entflammung eintritt. Eine Platinthonkugel verdichtet langsam ein Gemenge von Schwefelwasserstoff und Sauerstoff unter Bildung

von Wasser und Schwefel, der allmählich die Poren verstopft und dadurch die Wirksamkeit der Kugel aufhebt; sind gleiche Volume Schwefelwasserstoff, Wasserstoff und Sauerstoff gemengt, so veranlasst die Platinkugel in den ersten 24 Stunden nur die Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs und dann erst mit dem freien Wasserstoff (20).

Bei der langsamen Oxydation von feuchtem Schwefelwasserstoffgas entsteht etwas Schwefelsäure. Leitet man Luft und Schwefelwasserstoff, die trocken nicht auf einander einwirken, über feuchte Leinwand oder Baumwolle, so entsteht eine kleine Menge Schwefelsäure, mehr bildet sich bei höherer Temperatur (80—90°).

Daher werden Zeuge, welche den an sich nicht sauer reagirenden Dämpfen der Schwefelbäder von Aix in Savoyen ausgesetzt sind, in Folge der Durchtränkung mit Säure bald mürbe und zerfallen; die Kalkwände der Räume bedecken sich mit Gypskrystallen, eiserne Gegenstände mit Eisenvitriol (21).

Ein Gemenge von Schwefelwasserstoff, Wasserdampf und Luft, entsprechend den Gasen mancher vulkanischer Fumarolen, bildete bei mehrmonatlicher Einwirkung auf Gesteinsbrocken Sulfate der Alkalien und Erden (22).

Leitet man Schwefelwasserstoff mit Kohlendioxyd durch glühende Röhren, so entsteht Wasser, Kohlenoxyd und Schwefel (primär Kohlenoxysulfid?) (75).

Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur etwa sein dreifaches Volumen Schwefelwasserstoff auf. 1 Vol. Wasser absorbirt davon zwischen 2—43·3° bei $t°$ $4·3706 - 0·083687\,t + 0·0005213\,t^2$ Vol. (24); es werden bei dieser Absorption pro Molekül Schwefelwasserstoff 4750 Cal. entwickelt (25). In Alkohol ist das Gas leichter löslich; 1 Vol. desselben absorbirt zwischen 1—22° bei $t°$ $17·891$ bis $0·65598\,t + 0·00661\,t^2$ Vol. (26). Aus diesen Formeln berechnet sich folgende Tabelle:

Temperatur	Absorptionscoëfficient für		Temperatur	Absorptionscoëfficient für	
	Wasser	Alkohol		Wasser	Alkohol
0°	4·3706	17·891	21°	2·8430	7·030
1°	4·2874	17·242	22°	2·7817	6·659
2°	4·2053	16·606	23°	2·7215	6·300
3°	4·1243	15·983	24°	2·6624	5·955
4°	4·0442	15·373	25°	2·6041	5·625
5°	3·9652	14·776	26°	2·5470	
6°	3·8872	14·193	27°	2·4909	
7°	3·8102	13·623	28°	2·4357	
8°	3·7345	13·066	29°	2·3819	
9°	3·6596	12·523	30°	2·3290	
10°	3·5858	11·992	31°	2·2771	
11°	3·5132	11·475	32°	2·2262	
12°	3·4415	10·971	33°	2·1764	
13°	3·3708	10·480	34°	2·1277	
14°	3·3012	10·003	35°	2·0799	
15°	3·2326	9·539	36°	2·0332	
16°	3·1651	9·088	37°	1·9876	
17°	3·0986	8·650	38°	1·9430	
18°	3·0331	8·225	39°	1·8994	
20°	2·9053	7·415	40°	1·8569	

Die Lösung, welche durch Einleiten des gewaschenen Gases in kaltes destillirtes Wasser bereitet wird, besitzt den Geruch des Gases und heisst »Schwefelwasserstoffwasser«; sie wird, statt des Gases, häufig als Reagenz benutzt.

Schwefelwasserstoff verbindet sich durch Druck und niedere Temperatur (27, 28) mit Wasser zu krystallisirtem Hydrat, $H_2S + 7H_2O$ (29); und zwar entsteht dasselbe bei 1° unter 2 Atm., bei 8° unter 3 Atm., bei 14° unter 5·4 Atm., bei 18·1° unter 7·9 Atm., bei 22·8° unter 11 Atm., bei 25° unter 16 Atm. Druck; der kritische Punkt liegt bei 29° (30). Die Spannung des Hydrates beträgt bei (31)

0°	731 Millim.	1°	820 Millim.	3·8°	1083 Millim.
0·1°	743 „	1·2°	830 „	3·9°	1097 „
0·35°	760 „	1·75°	877 „	4·5°	1163 „
0·6°	780 „	2·1°	907 „	4·9°	1223 „
0·8°	805 „	2·8°	982 „	5·2°	1250 „
0·85°	808 „	3·4°	1048 „		

Durch Druck und Kälte lässt sich das Schwefelwasserstoffgas verflüssigen und bei —85·5° sogar in eine starre, krystallinische, weisse, durchscheinende Masse verwandeln. FARADAY giebt folgende Tabellen für die Tension des verflüssigten Gases (32):

Temperatur	Atmosphären	Temperatur	Atmosphären
— 70° C.	1·09	— 18·89°	5·96
— 50° „	2·00	— 3·33°	6·36
— 40° „	2·86	+ 8·89°	13·70
— 31° „	3·95	+ 11·11°	14·6

Der flüssige Schwefelwasserstoff stellt eine farblose, klare Flüssigkeit dar, die noch viel dünnflüssiger und minder adhäsiv ist als Aether; das spec. Gew. ist ca. = 0·9; die lichtbrechende Kraft ist stärker als die des Wassers, der schwefligen Säure und des Ammoniaks; der Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck liegt bei — 61·8° (33). Löst in der Wärme Schwefel, der beim Erkalten in durchsichtigen, gelben Warzen anschiesst.

Die Darstellung des flüssigen Schwefelwasserstoffs gelingt auf verschiedene Weise.

1. Man bringt in den geschlossenen, kürzeren Schenkel einer im Winkel gebogenen, starken Glasröhre concentrirte Salzsäure, in den längeren Schenkel eisenfreies Schwefeleisen, das man durch etwas zusammengewickelte Platinfolie von der Säure trennt, schmilzt zu, lässt die Säure zum Schwefeleisen fliessen und bringt nach ein oder zwei Tagen, wenn die Einwirkung vollendet ist, den kürzeren Schenkel in eine Kältemischung (34).

2. Man schmilzt in eine Röhre nicht getrocknetes Wasserstoffsupersulfid (s. u.) ein; dasselbe zersetzt sich allmählich in Schwefel und Schwefelwasserstoff, welcher sich dann durch seinen eigenen Druck verflüssigt.

3. Man leitet Schwefelwasserstoff in ein Rohr, welche durch eine Mischung von fester Kohlensäure und Aether gekühlt ist (35).

4. Man lässt das Gas von Holzkohle absorbiren und erhitzt die gesättigte Kohle in einem knieförmigen Rohr, dessen anderer Schenkel abgekühlt ist. Das Gas verflüssigt sich in diesem durch eigenen Druck (36).

Die specifische Wärme des Schwefelwasserstoffgases (für constanten Druck) ist = 0·2423; der mittlere Brechungsquotient für weisses Licht = 1·000639 (37); die Bildungswärme für (S, H_2) pro Mol. = 4510 Cal. (38).

Schwefelwasserstoft ist sehr leicht zersetzlich; er zerfällt in seine Elemente, wenn man ihn durch glühende Röhren leitet (39); ebenso unter dem Einfluss der Elektricität. Durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft entsteht Wasser und Schwefel; deshalb hält sich Schwefelwasserstoffwasser in nicht völlig gefüllten oder schlecht verschlossenen resp. öfters geöffneten Gefässen nicht lange (40); in gleicher Weise zersetzen sich Lösungen von Schwefelwasserstoff in Pyridin-

basen durch den Einfluss der Luft unter Abscheidung von schön krystallisirtem rhombischen Schwefel (41).

In derselben Weise wie Luft wirken solche Sauerstoffverbindungen, welche leicht Sauerstoff abgeben, wie Wasserstoffsuperoxyd, Jodsäure, Bromsäure, salpetrige Säure, Untersalpetersäure, chlorige Säure, unterchlorige Säure, Chromsäure u. a. m., die Zersetzung durch rauchende Salpetersäure ist oft von schwacher Explosion oder von Flammen begleitet (73).

In Folge dieser Eigenschaft wirkt Schwefelwasserstoff reducirend; Eisenoxydlösungen werden dadurch zu Oxydul; Arsensäure zu arseniger Säure; Chromsäure zu Chromoxyd; concentrirte Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd; jodsaure Alkalien zu Jodmetallen etc.

Aehnlich wie Sauerstoff wirken die Halogene; sie verbinden sich mit dem Wasserstoff zu Halogenwasserstoff und Schwefel scheidet sich ab; Jod wirkt nur bei Anwesenheit von Wasser; Chlor und Brom auch bei Abwesenheit desselben; bei einem Ueberschuss an Halogen entsteht Chlor- etc. Schwefel (71).

Phosphortrichlorid bildet mit Schwefelwasserstoff Chlorwasserstoff und Phosphortrisulfid; Phosphorpentabromid: Bromwasserstoff und Bromschwefelphosphor (42); ähnlich wirkt Phosphorpentachlorid.

In entgegengesetztem Sinne wirken viele Metalle zerlegend auf Schwefelwasserstoff ein, indem sie sich mit dem Schwefel zu Schwefelmetall verbinden und Wasserstoff frei wird. Manche Metalle thun dies schon bei gewöhnlicher Temperatur, so Silber, Gold, Kupfer (bei Gegenwart von Sauerstoff) (77) (Anlaufen von Silber- etc. waaren), Quecksilber (72); andere wie Zinn und Cadmium erst in der Hitze. Metalle, deren Sulfurete sich mit Schwefelwasserstoff vereinigen können, zerlegen nur die Hälfte desselben, indem das entstandene Schwefelmetall sich mit der andern Hälfte vereinigt; so Kalium und Natrium, z. B. $K + H_2S = KHS + H$.

Die Bildung von Schwefelmetallen wird wesentlich erleichtert, wenn Sauerstoffverbindungen der Metalle mit Schwefelwasserstoff zusammenkommen, da der Wasserstoff dieses mit dem Sauerstoff jener sich zu vereinigen strebt. Daher setzen sich die meisten Metalloxyde mit Schwefelwasserstoff um zu Schwefelmetall und Wasser (74, 80). Nur die Sauerstoffverbindungen derjenigen Metalle, deren Neigung, sich mit Schwefel zu vereinigen, sehr gering ist, werden durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt, so die Erdmetalle.

Dieser Eigenschaft verdankt der Schwefelwasserstoff seine Unentbehrlichkeit in der analytischen Chemie. Freilich ist dabei zu beachten, ob die bei der Zersetzung eines Metallsalzes entstehende freie Säure nicht lösend auf das fallende Sulfid wirkt. Das geschieht in manchen Fällen; so werden die Sulfide von Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Zink etc. von verdünnten Mineralsäuren leicht gelöst. und fallen daher nicht aus, wenn man nicht durch Zusatz von Ammoniak die entstehenden Säuren bindet.

Auch auf manche Metallamine wirkt Schwefelwasserstoff unter Bildung von Sulfiden ein (43, 44).

In ähnlicher Weise wirkt Schwefelwasserstoff auf manche organische Verbindungen (76), so entstehen aus Aldehyden Mercaptane (45) u. s. f.

Nitrite, wie salpetrigsaures Silber und Quecksilberoxydul werden zu Stickoxyd, Ammoniak und Hydroxylamin reducirt (49).

Schwefelwasserstoff entfärbt Lackmus und Indigo (79).

Es verbindet sich mit Alkylhaloiden zu Verbindungen der Form Alkylhaloid

(z. B. $CHCl_3) + 2H_2S + 23H_2O$ (81) und zwar sind die niedrig siedenden Haloidverbindungen dazu besonders geeignet.

Schwefelwasserstoff ist eine zweibasische Säure und bildet als solche zwei Reihen von Salzen »Sulfhydrate« der Form $\overset{I}{Me}SH$ und »Sulfide« oder »Sulfurete« der Form $\overset{I}{Me}_2S$; die letzteren neutralen Salze sind nur in festem Zustande oder in concentrirter Lösung beständig; in verdünnter Lösung zerfallen sie in Sulfhydrate und Hydroxyde und zwar um so vollständiger, je verdünnter die Lösung ist (46, 47). Neutralisationswärme (48).

Schwefelwasserstoff wirkt auf den thierischen Organismus als starkes Gift, indem er sich mit dem Blutfarbstoff zu Schwefelmethämoglobin verbindet; das Blut zeigt dann ein dunkles Roth in dickeren, Grün in dünneren Schichten im durchfallenden Lichte (Zeitschr. physiol. Chem. 14, pag. 412); Vögel sterben in einer Luft, welche $\frac{1}{1500}$ ihres Volums von dem Gase enthielt, ein Hund in einer solchen mit $\frac{1}{800}$ Vol., ein Pferd in einer $\frac{1}{250}$ Vol. H_2S enthaltenden Luft.

Bei Menschen veranlasst er, in geringen Mengen eingeathmet, Kopfweh, Schwindel, Uebelkeit und Erbrechen, entzündet die Augenlider und bringt Anschwellung derselben hervor; bei längerer Einwirkung tritt Tod ein. Gegenmittel sind frische Luft und kalte Uebergiessungen. Mitunter haben die von einer Vergiftung Genesenen noch wochenlang an Anfällen von Tobsucht zu leiden.

Die Erkennung des Schwefelwasserstoffs wird in der Regel durch den charakteristischen und selbst in kleinen Mengen deutlich wahrnehmbaren Geruch zu bewerkstelligen sein. Noch schärfer ist die Probe mit Bleipapier. Man tränkt ein Stückchen Fliesspapier mit Bleizuckerlösung und etwas Ammoniak und prüft damit; die geringsten Mengen Schwefelwasserstoff bewirken Braun- bis Schwarzfärbung des Papiers. In alkalischer Lösung prüft man am besten mit einer Lösung von Bleioxydnatron, bereitet durch Zusatz von Natronlauge zu Bleizuckerlösung bis zum Wiederauflösen des Niederschlages.

Setzt man Schwefelwasserstoff zu einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium, so färbt sich diese prächtig violett.

Sehr scharf lässt sich Schwefelwasserstoff nachweisen, wenn man die zu untersuchende Flüssigkeit mit $\frac{1}{50}$ Vol. rauchender Salzsäure und einigen Körnchen von schwefelsaurem p-Amidodimethylanilin und nach dessen Lösung mit 1 bis 2 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung versetzt; es bildet sich Methylenblau (50).

Um Schwefelwasserstoff in über Quecksilber abgesperrten Gasgemengen zu bestimmen, absorbirt man ihn durch Bleiphosphat. Zu diesem Zwecke formt man aus 2 Thln. gefälltem Bleiphosphat und 3 Thln. gebranntem Gyps und Wasser Kugeln, welche man nach dem Trocknen bei 100° mit concentrirter Schwefelsäure tränkt und am Platindrath in das Gasgemenge bringt.

Zu beachten ist bei der Gasanalyse, dass das zur Bestimmung des Kohlendioxyds angewandte Kali ebenfalls Schwefelwasserstoff absorbirt.

Kleine Mengen von Schwefelwasserstoff in Gasgemengen (z. B. Leuchtgas) bestimmt man am besten dadurch, dass man ein gemessenes Volum titrirter Jodlösung zutreten lässt: Man lässt zu dem Zwecke in die Bunte'sche Gasbürette so viel einer Lösung von 1·134 Grm. Jod in 1 Liter Wasser eintreten, dass nicht mehr Entfärbung eintritt. 1 Cbcm. der Jodlösung entspricht 0·1 Cbcm. Schwefelwasserstoff bei 0° und 160 Millim. Druck. Die Endreaction ist schärfer bemerkbar, wenn man vor Zusatz der Jodlösung einige Tropfen Stärkelösung eintreten lässt (51).

Nach WINKLER (52) bestimmt man in solchen Fällen den Schwefelwasserstoff durch Absorption in ammoniakalischer Silberlösung.

Man kann auch den Schwefelwasserstoff bestimmen, indem man ihn — sorgfältig getrocknet — durch mit Kupfervitriolbimstein gefüllte Röhren leitet; die Gewichtszunahme derselben giebt die Menge Schwefelwasserstoff an (53).

Den Kupfervitriolbimstein stellt man durch Tränken von 60 Thln. erbsengrossen Bimsteinstücken mit einer heissen, concentrirten Lösung von 30—35 Thln. Kupfersulfat, Eintrocknen der Masse unter beständigem Umrühren und vierstündiges Erhitzen auf 150—160° her. Die U-Röhren werden zu $\frac{4}{5}$ mit diesen Stücken und darauf am Ende zu $\frac{1}{5}$ mit Chlorcalcium beschickt. 14 Grm. Kupfervitriolbimstein können 0·2 Grm. Schwefelwasserstoff absorbiren.

Um grössere Mengen Schwefelwasserstoffgas zu bestimmen, kann man das Gasgemenge auch durch ein System von U-Röhren leiten, die bis auf die letzte, Natronlauge enthaltende, mit alkalischer Natriumarsenitlösung beschickt sind. Man bestimmt dann entweder das Schwefelarsen gewichts- oder das unverbrauchte Natriumarsenit maassanalytisch.

Am bequemsten ist Auffangen des Schwefelwasserstoffs in Jodlösung und Zurücktitriren des nicht verbrauchten Jods. Hinter den Jod enthaltenden Absorptionsapparat muss, um das verflüchtigte Jod aufzufangen, ein solcher mit Natronlauge oder besser Thiosulfat eingeschaltet werden (54).

Man kann auch den Schwefelwasserstoff durch Bromwasser oder ammoniakalisches, schwefelsäurefreies Wasserstoffsuperoxyd zu Schwefelsäure oxydiren und dann als solche bestimmen (55). Zu dem Zwecke lässt man das Gas durch ein am unteren Ende einer langen, mit Glasperlen gefüllten und mit Glashahn versehenen Glasröhre angeblasenes seitliches Ansatzrohr in diese eintreten, befeuchtet die Perlen mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung oder, was nicht vorzuziehen ist, einer Auflösung von Brom in Bromkalium, und lässt aus einem Tropftrichter langsam das Oxydationsmittel über die Glasperlen fliessen. Durch einen Strom von Wasserstoff oder Kohlendioxyd sorgt man dafür, dass sämmtlicher Schwefelwasserstoff in Reaction tritt. Durch den unterhalb des Ansatzrohres befindlichen Glashahn lässt man ab und zu die Flüssigkeit ab. Nach beendeter Zersetzung spült man die Röhre mit Wasser aus, entfernt bei Anwendung von Brom den Ueberschuss an demselben durch Kochen und bestimmt die Schwefelsäure durch Chlorbaryum.

Man kann diese Methode dahin abändern, dass man das Wasserstoffsuperoxyd vorher mit einem bestimmten Volum titrirter Natronlauge versetzt und den Ueberschuss an letzterer, mit Methylorange als Indicator, zurücktitrirt (56).

Kleine Mengen von Schwefelwasserstoff in Gasgemischen kann man bestimmen durch Absorption mittelst sehr verdünnter, schwach saurer Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt, welche in einer Anzahl mit einander communicirender Glaskugeln derart vertheilt ist, dass der Inhalt jeder Kugel einem gewissen Procentgehalt an Schwefel entspricht. Nach dem Durchleiten des Gasgemisches ergiebt sich die Schwefelwasserstoffmenge direkt aus der Anzahl der Kugeln, welche einen Niederschlag zeigen (57, 58).

Um Schwefelwasserstoff in Lösung (oder aus wasserlöslichen Sulfiden) zu bestimmen, kann man gewichts- oder maassanalytisch verfahren.

Im ersteren Falle kann man es mit Natriumarsenit und Salzsäure als Arsentrisulfid; oder mit Kupferacetat und Essigsäure als Schwefelkupfer; oder mit Silbernitrat als Schwefelsilber fällen. Selbstverständlich kann man es auch zu Schwefelsäure oxydiren (s. o.) und als solche bestimmen.

Maassanalytisch kann man folgendermaassen verfahren: man giebt einen Ueberschuss von titrirter Jodlösung hinzu und titrirt den Ueberschuss zurück; oder man giebt eine gegen Jodlösung eingestellte Lösung von arsenigsaurem Natron im Ueberschuss hinzu, säuert dann mit Salzsäure an, filtrirt einen aliquoten Theil des Gemisches durch ein trocknes Filter, übersättigt mit Natriumbicarbonat und titrirt den Ueberschuss an Arsen mit Jod zurück.

Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Schwefelwasserstoff ist diese Methode nicht geeignet, weil sich dann der Schwefelarsen zu langsam absetzt, auch geringe Mengen in Lösung bleiben.

Oder man titrirt die mit Ammoniak versetzte und auf 50—60° erwärmte Flüssigkeit mit ammoniakalischer Silbernitratlösung; das Ende der Reaction muss durch Prüfung einer kleinen, abfiltrirten Probe ermittelt werden. Die Methode ist namentlich geeignet für Bestimmung sehr kleiner Mengen von Schwefelnatrium in Rohsoda etc. (59).

Schliesslich kann man auch nach Zusatz einer genügenden Menge von schwefelsaurem Eisenoxyd mit Kaliumpermanganatlösung titriren (60).

Wasserstoffhypersulfid, Wasserstoffsupersulfid, H_2S_5, entsteht durch Zersetzung von Erdalkali- und Alkalisulfiden mittelst gekühlter Säure, und zwar entsteht stets dasselbe Hypersulfid, H_2S_5, gleichviel ob man ein Di-, Tri-, Tetra- oder Pentasulfid zersetzt (61).

Darstellung. Lösungen von reinen Polysulfiden des Natriums, Kaliums, Baryums werden in mit Eiswasser gekühlte Salzsäure (3 Vol. rauchende Salzsäure, 1 Vol. Wasser) gegossen, welche sich in mit gut schliessenden Glasstöpseln versehenen Cylindern befindet. Die Reaction verläuft unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung einer Emulsion, die sich bald klärt, wobei sich am Boden des Cylinders ein leichtflüssiges Oel absetzt. Dasselbe wird durch Decantation mit eiskaltem Wasser gewaschen und bei einer Lufttemperatur von wenig über 0° auf trocknen Filtern durch rasches Umschwenken getrocknet.

Das Wasserstoffsupersulfid stellt ein hellgelbes, durchsichtiges, leicht flüssiges Oel von eigenthümlichem Geruche dar; spec. Gew. bei 15° = 1·71. Möglichst trocken in einer verschlossenen Röhre aufbewahrt, zersetzt es sich nur langsam, mit Wasser dagegen rasch unter Schwefelabscheidung und Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

Ob noch andere Wasserstoffsupersulfide der Form H_2S_2, H_2S_3 etc. existiren, wie man aus gewissen Verbindungen des Strychnins (62) und Brucins (63) geschlossen hat, ist nicht sicher; jedenfalls ist keine derartige Verbindung bisher isolirt.

Schwefelchloride.*) Schwefel und Chlor vereinigen sich mit grosser Leichtigkeit direkt beim Zusammentreffen; es entseht eine gelbrothe oder rothe, flüchtige,

*) 1) ISAMBERT, Compt. rend. 86; pag. 664. 2) GOLDSCHMIDT, Chem. Centralbl. 1881, pag. 489. 3) CARIUS, Ann. Chem. 106, pag. 331. 4) WEBER, Ann. Phys. 128, pag. 459. 4a) BÉMELMANS in Tamines (Belgien), D. R. P. 49628 v. 13. Dezemb. 1888, Kl. 75. 5) CHEVRIER, Compt. rend. 64, pag. 302. 6) COSTA, Gazz. chim. 20, pag. 367; Ber. 23, pag 483 Ref. 7) THOMSEN, Ber. 15, pag. 3023; OGIER, Compt. rend. 92, pag. 922. 8) MARTENS, Journ. chim. méd. 13, pag. 430. 9) DONNY u. MARESCA, Compt. rend. 20, pag. 817; Ann. Chem. 56, pag. 160; SPRING u. LECRENIER, Bull. soc. chim. 45, pag. 867. 10) BRAULT u. POGGIALE, Journ. pharm. 21, pag. 140. 11) Compt. rend. 86, pag. 664. 12) WÖHLER u. HILLER, Ann. Chem. 93, pag. 274. 13) CHEVRIER, Compt. rend. 63, pag. 1003. 14) HAUTEFEUILLE, Bull. soc. chim. (2) 7, pag. 198. 15) BAUDRIMONT, Compt. rend. 64, pag. 368. 16) PRINZ, Ann. Chem. 223, pag. 355. 17) weitere Zersetzungen s. SCHNEIDER, Journ. pr. Chem. 104, pag. 83; (2) 32, pag. 187 und 18) DEMARÇAY, Compt. rend. 92, pag. 726. 19) SCHMIDT, Ber. 11, pag. 1168. 20) EDELEANO, Bull. soc. chim. (3) 5, pag. 173. 21) SOMMER in Berkeley,

destillirbare Flüssigkeit. Dieselbe wurde zuerst von HAGEMANN beobachtet zu einer Zeit, da man über die Natur des Chlors noch im Ungewissen war und dementsprechend von THOMSON »salzsaures Schwefeloxyd« oder »schwefelhaltige Salzsäure«, von BERTHOLLET »oxyschweflige Salzsäure *(acide muriatique-oxysulfure)*« genannt. Analysirt wurden die entstehenden Verbindungen zuerst von BUCHHOLZ und DAVY, dann von H. ROSE, DUMAS und MARCHAND und in neuerer Zeit von CARIUS, HÜBNER und GUEROUT; mit der Untersuchung derselben hat sich MICHAELIS beschäftigt.

Danach entsteht durch direkte Vereinigung von Schwefel und Chlor zunächst das Schwefelmonochlorid, S_2Cl_2, welches durch weitere Einwirkung von Chlor bei $+6$ bis $10°$ in das Dichlorid, SCl_2, übergeht, während bei $-22°$ das Tetrachlorid, SCl_4, entsteht. Die beiden letztgenannten Chloride hält ISAMBERT (1) auf Grund seiner Studien über die Dissociation der Schwefelchloride für Anlagerungs-Produkte von Chlor an das Monochlorid.

Schwefelmonochlorid. Einfach Chlorschwefel, Schwefelchlorür, Schwefelsulfochlorid, Gelbchlorschwefel, Chlordisulfid, Sulfothionylchlorür, S_2Cl_2, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Schwefel und Schwefelmetalle; bei der Destillation von Schwefel mit 9 Thln. Zinnchlorür oder 8·5 Thln. Sublimat; aus Phosphorpentachlorid und Schwefel (2); bei der Zersetzung von Phosphorchlorid mit Schwefelmetallen oder von Phosphorsulfochlorid durch Chlor oder durch Glühhitze; von Thionylchlorid durch Schwefelphosphor (3); durch Einwirkung von Jodtrichlorid auf Schwefelkohlenstoff (4).

Darstellung. 1. Man bringt Schwefelblumen oder Stücke von Stangenschwefel in einen Kolben oder eine tubulirte Retorte und leitet unter Erwärmen so lange einen Strom trocknen Chlors darüber, bis sich der meiste Schwefel gelöst hat. Das Gas wird begierig absorbirt, es entsteht eine rothgelbe Flüssigkeit, eine Auflösung von Schwefel in Chlorschwefel; dieselbe wird so oft destillirt, bis der Siedepunkt constant bei 139° bleibt. Hatte man so viel Chlor eingeleitet, dass aller Schwefel verbraucht war und sich etwas Schwefeldichlorid gebildet hatte, so destillirt man unter Zusatz von etwas Schwefel.

2. Man leitet trocknes Chlor in Schwefel, der bei gelinder Wärme sublimirt.

Californien, D. R. P. 50282 vom 5. Sept. 1888, Kl. 23. 22) Derselbe, D. R. P. 50543 vom 5. Sept. 1888, Kl. 23. 23) LE ROY, Monit. scient. (4) 4, pag. 1115; Ber. 24, pag. 127 Ref. 24) THOMAS T. P. BRUCE WARREN, Chem. News 57, pag. 113. 25) H. ROSE, Ann. Phys. 21, pag. 431; 27, pag. 107. 26) DUMAS, Ann. chim. phys. 49, pag. 204. 27) MARCHAND, Journ. pr. Chem. 22, pag. 507. 28) CARIUS, Ann. Chem. 106, pag. 291. 29) HÜBNER u. GUEROUT, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 455. 30) DALZIEL u. THORPE, Chem. News 24, pag. 159. 31) SOUBEIRAN, Ann. chim. phys. 67, pag. 64. 32) cf. A. MICHAELIS, Ann. Chem. 170, pag. 1. 33) HEINTZ, Ann. Chem. 100, pag. 370. 34) GUTHRIE, Chem. Soc. J. 12, pag. 109. 35) SOUBEIRAN, Ann. chim. phys. 67, pag. 74. 36) OGIER, Bull. soc. chim. (2) 37, pag. 293. 37) DIVERS, Chem. Soc. J. 47, pag. 205. 38) WEBER, Ann. Phys. 104, pag. 421. 39) ROSE, Ann. Phys. 42, pag. 517; CASSELMANN, Ann. Chem. 83, pag. 267. 40) cf. JAILLARD, Ann. chim. phys. (3) 59, pag. 454. 41) WEBER, Ann. Phys. 132, pag. 454. 42) LINDET, Compt. rend. 101, pag. 1492. 43) cf. SPRING u. LECRENIER, Bull. soc. chim. 45, pag. 867. 44) MICHAELIS, Jenaisch. Zeitschr. f. Med. u. Nat. 6, pag. 297. 45) HANNAY, Chem. Soc. J. (2) 11, pag. 823. 46) MUIR, Chem. Soc. J. (2) 13, pag. 845. 47) HANNAY, Chem. Soc. J. 33, pag. 284; Chem. News 37, pag. 212. 48) HANNAY, Chem. Soc. J. 35, pag. 16. 49) ROSE, Ann. Phys. 44, pag. 327. 50) GUYOT, Compt. rend. 72, pag. 685. 51) GROSOURDI, Journ. chim. méd. 9, pag. 425. 52) WHEELER u. LÜDEKING, Ztg. anal. Chem. 26, pag. 602. 53) GUTHRIE, Chem. Soc. J. 14, pag. 57; cf. MENKE, Chem. News 39, pag. 19. 54) OGIER, Compt. rend. 92, pag. 922. 55) G. v. RATH, Ann. Phys. 110, pag. 116; LAMERS, Journ. pr. Chem. 84, pag. 349. 56) SCHNEIDER, Jahresb. 1860, pag. 186. 57) GORE, Chem. News 24, pag. 291; Bull. soc. chim. (2) 13, pag. 187.

In Belgien gewinnt man Chlorschwefel neben Alkalisulfid durch Einwirkung von Schwefel auf Alkalichlorid bei genügend hoher Temperatur in der Weise, dass man den Schwefel in geschmolzenem Zustande in geschmolzenes Alkalichlorid, welches sich auf einer ziemlich langen, schwach geneigten Sohle eines Schmelzofens befindet, am höher gelegenen Ende einfliessen lässt. Der hierbei gebildete, mit Schwefeldampf gemischte Chlorschwefeldampf wird somit gezwungen, auf einer langen Strecke mit dem geschmolzenen Chlorkali in Berührung zu bleiben, in Folge dessen er unter Bildung neuer Mengen Chlorschwefel von Schwefel, und das am tiefsten Ende der Sohle abfliessende Alkalisulfid unter Bildung weiterer Mengen Alkalisulfids von Alkalichlorid möglichst befreit wird. Die Temperatur des Ofens muss genügend hoch sein, da sich andernfalls Alkalisulfid und freies Chlor bilden würde (4a).

Das Schwefelmonochlorid stellt eine gelbrothe, ölige Flüssigkeit dar vom spec. Gew. 1·68 bei 16·7°, resp. 1·7055 bei 0°, die bei 138—139° (3, 5) siedet. 1 Vol. derselben bei 0° füllt bei $t°$ den Raum $1 + 0{\cdot}0009591\,t - 0{\cdot}000000038185\,t^2 + 0{\cdot}0000000073186\,t^3$. Die Dampfdichte beträgt nach MARCHAND 4·77, nach DUMAS 4·70, entsprechend einer Condensation von 1 Vol. Schwefeldampf und 2 Vol. Chlor zu 2 Vol. Chlorschwefeldampf. Die Theorie erfordert für $S_2Cl_2 = 4{\cdot}66542$.

Das Molekular-Brechungsvermögen (6) ergab sich als $\mu_{H\alpha} = 1{\cdot}64449$; die Bildungswärme (aus monoklinem Schwefel und gasförmigem Chlor) beträgt nach THOMSON 14257 Cal., nach OGIER 17600 Cal. (7).

Das Monochlorid raucht schwach an der Luft, indem es durch die Feuchtigkeit derselben unter Bildung von Chlorwasserstoff zersetzt wird. Es besitzt einen eigenthümlichen, charakteristischen Geruch und einen sauren, ätzenden und bitteren Geschmack; sein Dampf reizt zu Thränen; das Einathmen der Dämpfe bewirkt nach EULENBURG heftige Reizung der Respirationsorgane, Ausfluss einer wässrigen Flüssigkeit aus Nase und Mund, Stechen in den Augen, Opalisirung der Hornhaut, Husten etc.

In Wasser sinkt der Einfach-Chlorschwefel zunächst als Oel zu Boden, um sich dann zu zersetzen; dabei entstehen hauptsächlich Chlorwasserstoffsäure, Schwefeldioxyd und Schwefel, neben wenig Schwefelwasserstoff, unterschwefliger Säure und Pentathionsäure.

Er löst sich in Schwefelkohlenstoff und Benzol; ebenso, aber unter Zersetzung, in Alkohol und Aether.

Brom, Jod und namentlich Chlor nimmt er je nach der Temperatur in wechselnden Mengen auf, absorbirt Phosphor und besitzt ein grosses Lösungsvermögen für Schwefel; bei gewöhnlicher Temperatur löst er davon 66·74 % zu einer Flüssigkeit von 1·7 spec. Gew.; in der Wärme nimmt er so viel Schwefel auf, dass ein dicker Syrup entsteht, aus welchem sich beim Erkalten wochenlang Schwefel in schönen Krystallen absetzt.

Er verbindet sich mit Ammoniakgas zu einer an der Luft beständigen und in Alkohol löslichen Verbindung $S_2Cl_2, 4NH_3$, die sich mit Wasser unter Abscheidung von Schwefel zu Chlorammonium und Ammoniumthiosulfat zersetzt (8).

Leitet man die Dämpfe des Monochlorids mit Sauerstoff oder Luft durch ein glühendes Rohr, so zerfällt es in Schwefeldioxyd, Chlor und Schwefeltrioxyd (9); beim Durchleiten der Dämpfe mit Schwefelsäuredampf entstehen Schwefel, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff und Chlor (10).

Mit Phosphor erhitzt sich das Chlorid bis auf 40° unter Bildung von Schwefel und Phosphortrichlorid (11). Erhitzt man es mit wenig Phosphor, so entstehen unter Schwefelabscheidung Phosphortrichlorid und Phosphorsulfochlorid; bei

Gegenwart von überschüssigem, geschmolzenem Phosphor Phosphortrichlorid, Schwefelphosphor und amorpher Phosphor (12). Setzt man zu 3 Mol. im beginnenden Sieden befindlichen Chlorid vorsichtig in kleinen Stücken ½ Mol. Phosphor, so erfolgt die Reaction nach der Gleichung: $3S_2Cl_2 + 2P = 2PSCl_3 + 4S$ (13); beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid auf 160° wird Phosphorsulfochlorid und Phosphorpentachlorid erhalten.

Durch Schwefelwasserstoff wird das Monochlorid in Chlorwasserstoff und Schwefel, durch Jodwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur zunächst in Chlorwasserstoff, Jod und Jodschwefel, dann in Schwefelwasserstoff übergeführt (14).

Unter 0° absorbirt Schwefelmonochlorid begierig, bis zu 5 Mol., Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure unter Bildung einer bräunlichen, später gelben Flüssigkeit, aus welcher überschüssiges Schwefeltrioxyd auskrystallisirt; über 0°, sehr heftig schon bei 10°, entwickelt dieselbe Schwefeldioxyd; bei der Destillation entsteht Pyrosulfurylchlorid.

Durch Metalle wird das Monochlorid in Schwefel und Chlormetall zerlegt und zwar um so leichter, je flüchtiger das entstehende Chlormetall ist; so wirken Aluminium, grobgepulvertes Arsen und Antimon, auch Zinn (5) ein, wenig und langsam dagegen Zink, Eisen, Nickel und Kupfer und endlich Natrium und Magnesium gar nicht. In demselben Sinne wirken heftig ein Auripigment, Realgar und schwarzes Schwefelantimon; auch Zinnober und, in der Wärme, Musivgold werden zersetzt (15).

Die Oxyde des Arsens und Antimons führen zur Bildung von Chloriden unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd ein; ebenso bildet Selendioxyd Selenchlorür und Schwefeldioxyd (16), während die Oxyde des Phosphors nicht reagiren.

Erhitzen mit Sulfaten führt im Allgemeinen zur Bildung von Sulfurylchlorid, Chloriden, Schwefel und Schwefeldioxyd; mit Sulfurylchlorid auf 250° zu einem Oxychlorid, S_2OCl_4 (17, 18).

Auch auf sauerstoffhaltige, organische Verbindungen wirkt Schwefelmonochlorid ein und zwar entstehen dabei unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd Chlorverbindungen und geringe Mengen organischer Schwefelverbindungen. So entsteht mit Alkohol Chloräthyl, Schwefligsäureester und Thionylchlorid, intermediär wahrscheinlich auch Mercaptan; mit Benzoësäure Benzoylchlorid etc.

Zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen addirt es sich, so liefert es mit Aethylen: Aethylendisulfochlorid etc.

Auch mit Anilin reagirt Chlorschwefel (19), und zwar verschieden je nach der Temperatur und dem Lösungsmittel. Lässt man ihn bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur auf eine Lösung von Anilin in Chloroform einwirken, so entstehen Anilinchlorhydrat und Thioanilin nach der Gleichung:

$$S_2Cl_2 + 4C_6H_5NH_2 = 2C_6H_5NH_2 \cdot HCl + (C_6H_4NH_2)_2S + S;$$

wendet man eine Lösung von Anilin in Schwefelkohlenstoff an, so erhält man neben salzsaurem Anilin Diphenylthioharnstoff (kein Thioanilin):

$$S_2Cl_2 + 4C_6H_5NH_2 + CS_2 = 2C_6H_5NH_2 \cdot HCl + 3S + (C_6H_5NH_2)_2 \cdot SC \quad (20).$$

Der Chlorschwefel wird in Schwefelkohlenstoff- und Benzin-Lösung zum Vulcanisiren des Kautschuks benutzt.

Auch mit fetten Oelen (24) bildet der Chlorschwefel eigenthümliche Verbindungen, welche durch ihre Elasticität und Zähigkeit dem vulcanisirten Kautschuk gleichen und als Ersatzmittel desselben benutzt werden. Um die Heftigkeit

der Reaction zu mildern, kühlt man entweder den Fettkörper vor der Einwirkung des Chlorschwefels ab oder setzt eine etwa gleiche Menge eines indifferenten, schwer flüchtigen Verdünnungsmittels wie Paraffin, Vaselin, Paraffinöl, Petroleum oder Cocosnussöl zu. Die bei der Reaction entstehende Salzsäure wird gleich bei ihrer Entstehung durch ein Neutralisationsmittel unschädlich gemacht (21).

Feste Körper, welche sich nur schwierig mit Chlorschwefel umsetzen, wie Stearin, thierischer Talg, Kuhbutter, Cacaobutter, Cocosnussöl, japanisches Wachs, Bienenwachs, Walrath, Carnanbowachs werden in geschmolzenem Zustande mit $\frac{1}{8}$—$\frac{1}{5}$ vom Gewicht des Chlorschwefels mit gepulvertem Kalkhydrat und dann mit dem Schwefelchlorid (13—15% vom Fettkörper) so lange erwärmt, bis der Geruch nach dem letzteren verschwunden ist (22).

Volumetrische Analyse des Chlorschwefels (23).

Schwefeldichlorid, Zweifach-Chlorschwefel, SCl_2, wurde zuerst von H. Rose dargestellt (25), doch nicht als bestimmte chemische Verbindung betrachtet; das geschah erst durch Dumas (26) und Marchand (27), deren Untersuchungen allerdings eben so wenig wie die von Carius (28) und Chevrier Klarheit über die Natur der Verbindung brachte. Erst Hübner und Guerout (29) stellten definitiv die Existenz des Schwefeldichlorids fest, die dann durch Dalziel und Thorpe (30), sowie durch Costa (6) willkommene Bestätigung fand.

Das Schwefeldichlorid entsteht durch Sättigen von Monochlorid mit Chlor in der Kälte (32).

Darstellung. 1. Man sättigt Einfach-Chlorschwefel, welches in einer Kältemischung steht, mit trocknem Chlorgas, wobei man Acht geben muss, dass die Retorte stets mit Chlor gefüllt und nicht dem Lichte ausgesetzt ist, weil sonst das gebildete Dichlorid zersetzt wird. Die Farbe der Flüssigkeit wird nach und nach tiefer roth und ihr Volum immer grösser. Schliesslich verdrängt man das überschüssige Chlor durch einen Strom trocknen Kohlendioxyds bei derselben Temperatur.

2. Man leitet trocknes Chlor längere Zeit im Ueberschuss in Schwefelblumen ein, destillirt die entstandene Flüssigkeit und rectificirt die zwischen 60—70° übergegangenen Antheile in einem Strome trocknen Chlors (31).

Der Zweifach-Chlorschwefel bildet eine dünne, dunkelbraunrothe Flüssigkeit von 1·620 spec. Gew. (Dumas), welche beim Erwärmen Chlor entwickelt. Sie beginnt bei 64° zu sieden, allmählich steigt aber der Siedepunkt und zuletzt geht Schwefelmonochlorid über; auch beim Destilliren unter vermindertem Druck tritt Dissociation ein; sie erstarrt nicht bei —30°. Geruch und Geschmack sind ähnlich dem Monochlorid, nur ist ersterer gleichzeig chlorartig.

Die durch die Gefrierpunkts-Erniedrigung ermittelte Molekulargrösse giebt sowohl für Lösungen in Benzol wie in Eisessig auf die Formel SCl_2 stimmende Zahlen (6).

Das Brechungsvermögen ergab sich als $\mu_{H\alpha} = 1{\cdot}5716$; $\mu_{N\alpha} = 1{\cdot}57806$ (6).

Schwefeldichlorid röthet trocknes Lackmuspapier; er entwickelt im Sonnenlichte Chlor und ist deshalb nur in zugeschmolzenen Röhren im Dunkeln aufzubewahren. Mit Wasser zersetzt er sich in Salzsäure und unterschweflige Säure; mit Salpetersäure unter heftiger Reaction zu Salzsäure und Schwefelsäure.

Ammoniakwasser erzeugt Stickstoff, Schwefel und Salmiak; Kalium verpufft darin mit rothem Lichte; Eisen und Kupfer bilden beim Erhitzen unter Feuererscheinung Chloride und Sulfide.

Auf sauerstoffhaltige organische Substanzen wirkt der Zweifach-Chlorschwefel

in derselben Weise, doch leichter als das Monochlorid ein (33); zu ungesättigten Verbindungen addirt er sich (34).

Mit Arsenchlorür vereinigt sich nach H. ROSE das Schwefelchlorid zu der Verbindung SCl_2, $AsCl_3$; mit Ammoniakgas zu den Verbindungen SCl_2, $2NH_3$ und SCl_2, $4NH_3$ (35), die in absolutem Alkohol und Aether unzersetzt löslich sind; beim Eingiessen des Dichlorids in gekühltes Ammoniak entsteht ein rother, leicht zersetzbarer Körper, N_2S_3, $SCl_2 + 4NH_3$.

Beim Erhitzen mit Thionylchlorid entsteht das Oxychlorid, S_2OCl_4 (36), und mit Alkalisulfiten erzeugt es trithionsaure Salze (37).

Schwefeltetrachlorid, Vierfach-Chlorschwefel, SCl_4, wurde von ROSE in allen Schwefelchloriden vorausgesetzt, von MICHAELIS isolirt (32).

Man erhält es, wenn man Einfach-Chlorschwefel bei $-22°$ mit Chlor sättigt; der Chlor wird nur langsam absorbirt, erst etwa nach 10stündigem Einleiten ist die Aufnahme beendet. Es bildet eine leicht bewegliche, gelbbraune Flüssigkeit, deren Farbe sich von der mehr rothen des Dichlorids wesentlich unterscheidet. Nimmt man sie aus der Kältemischung heraus, so verliert sie unter Aufkochen sofort Chlor, indem sie sich dabei stark abkühlt. Mit Wasser zersetzt sie sich lebhaft zu Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd unter Abscheidung kleiner Mengen von Schwefel; die Menge des letzteren hängt von der des Wassers und von seiner Temperatur ab.

Mit wasserfreier Schwefelsäure bildet es, je nach dem Mengenverhältniss, entweder Thionylchlorür, Schwefeldioxyd und Chlor: $SCl_4 + SO_3 = SOCl_2 + SO_2 + Cl_2$ oder Thionylchlorür und Pyrosulfurylchlorid: $SCl_4 + 2SO_3 = SOCl_2 + S_2O_5Cl_2$.

Auf schweflige Säure ist es ohne Wirkung. Mit dem Chlorid der Schwefelsäure, SO_3HCl, entsteht bei niederer Temperatur der Schwefeloxytetrachlorid, $S_2O_3Cl_4$.

Auf organische Verbindungen wie Alkohol und Benzoësäure wirkt das Tetrachlorid im Sinne folgender Gleichungen ein:

$$SCl_4 + C_2H_5OH = HCl + C_2H_5Cl + SOCl_2,$$

$$SCl_4 + C_7H_5O(OH) = HCl + C_7H_5OCl + SOCl_2;$$

das Thionylchlorür wird dabei zum grössten Theil sogleich weiter zersetzt:

$$SOCl_2 + C_7H_5O(OH) = HCl + C_7H_5OCl + SO_2.$$

Bei den meisten derartigen Reactionen ist es nicht nöthig, erst reines Schwefeltetrachlorid darzustellen, sondern es genügt, den abgekühlten, mit Chlor gesättigten Chlorschwefel mit der betreffenden Substanz unter fortwährendem Einleiten von Chlor zusammenzubringen.

Der Vierfach-Chlorschwefel vermag sich mit einigen Chloriden zu sehr beständigen Verbindungen zu vereinigen, so mit Aluminiumchlorid zu Al_2Cl_6, SCl_4; mit Zinntetrachlorid zu $SnCl_4$, $2SCl_4$; mit Jodtrichlorid zu SCl_4, JCl_3; mit Antimonpentachlorid zu $SbCl_5$, $3SCl_4$; mit Titanchlorid zu $2TiCl_4$, SCl_4, mit Goldchlorid zu $AuCl_3$, SCl_4.

Aluminiumchlorid-Schwefeltetrachlorid, Al_2Cl_6, SCl_4 (38), wird erhalten durch gelindes Erwärmen von reinem Aluminiumchlorid mit Schwefelmonochlorid und nachträgliches Durchleiten von trocknem Chlor bei etwas erhöhter Temperatur. Es bildet eine krystallinische, erstarrende Flüssigkeit, die sich in einer geschlossenen, gebogenen Glasröhre destilliren lässt; zersetzt sich mit Wasser heftig zu Schwefel, Thonerde, Chlorwasserstoff, Schwefelsäure und Thioschwefelsäure. In Berührung mit Schwefel wird sie bei gelinder Wärme tiefroth und zerfliesst unter Bildung von Schwefelmonochlorid.

Zinnchlorid-Schwefeltetrachlorid, $SnCl_4, 2SCl_4$, wird erhalten, wenn man über in einer Kugelröhre befindliches Musivgold bei gewöhnlicher Temperatur trocknes Chlor leitet. An der Luft stark rauchende, gelbe Krystalle, die sich schmelzen und im Chlorstrom unzersetzt sublimiren lassen. Sie werden durch Wasser und Salpetersäure zersetzt und absorbiren unter Entwicklung von viel Wärme Ammoniak (39).

Antimonpentachlorid-Schwefeltetrachlorid, $SbCl_5, 3SCl_4$, entsteht beim Erwärmen von grauem Antimonsulfid im Chlorstrom; es ist ein weisses Pulver, das beim Erhitzen unter Zersetzung in Chlor, Schwefelmonochlorid und Antimonchlorid schmilzt; es absorbirt Ammoniak und wird durch Wasser und Salpetersäure zersetzt (39).

Jodtrichlorid-Schwefeltetrachlorid, JCl_3, SCl_4 (4), entsteht durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, bis die zuerst violettrothe, dann dunkelbraune Flüssigkeit weinroth wird. Beim Erkalten scheiden sich grosse, gut ausgebildete, prismatische Krystalle von der Farbe des Kaliumdichromats aus, die sehr zerfliesslich sind und in einer Glasröhre im Chlorstrome getrocknet werden müssen. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre schmelzen sie zu einer braunen Flüssigkeit, im offenen Rohre zerfallen sie in Chlor, Chlorjod und Einfach-Chlorschwefel. Sie werden durch Wasser und verdünnte Salpetersäure zersetzt (40).

Titanchlorid-Schwefeltetrachlorid, $2TiCl_4, SCl_4$, wird erhalten durch Sättigen eines Gemisches von Titanchlorid und Einfach-Chlorschwefel mit trocknem Chlor und Abdestilliren des überschüssigen Bestandtheils im Chlorstrome. Es ist ein zerfliessliches, gelbes Pulver, das beim Erhitzen sich zersetzt (cf. 39).

Goldchlorid-Schwefeltetrachlorid, $AuCl_3, SCl_4$, erhält man durch Erhitzen von Schwefelmonochlorid mit Goldschwamm auf 130° und Behandeln mit trocknem Chlor. Feine, gelbe Nadeln, die schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlor abgeben und mit Wasser sich unter Abscheidung von Gold zersetzen (42).

Bromschwefel. Mit Sicherheit ist nur die dem Monochlorid entsprechende Verbindung bekannt, wennschon es wahrscheinlich ist, dass auch die dem Di- und Tetrachlorid entsprechenden Stufen existiren (43, 44).

Bromschwefel, Schwefelbromür, S_2Br_2, wird erhalten, wenn man 1 Mol. Schwefel in 1 Mol. Brom auflöst. Die Vereinigung geht unter schwacher Wärme-Entwicklung vor sich. Man erhält so den Bromschwefel als eine klare, tiefrothe Flüssigkeit, die ähnlich wie Quecksilber am Glase nicht adhärirt (44) und ähnlich wie Chlorschwefel riecht. Das specifische Gewicht ist nach HANNAY (45) = 2·629. Die Bildungswärme beträgt nach OGIER für flüssiges Bromür aus S_2 und Br_2 (gasförmig) + 10000 Cal.; aus S_2 und Br_2 (flüssig) + 2000 Cal.; aus S_2 und Br_2 (fest) + 1800 Cal. (7). Bromschwefel raucht an der Luft und röthet trocknes Lackmuspapier schwach, feuchtes stark. Es ist nicht ohne Zersetzung destillirbar; der Siedepunkt liegt um 200° (46); zwischen 200—210° (44); die Dämpfe zeigen selbst bei 0° das charakteristische Absorptions-Spectrum des Broms (47); schon durch einen Luftstrom kann Schwefelbromür vollständig dissociirt werden (48); bei längerem Stehen in dünnen Schichten an der Luft scheidet es Schwefel in schönen Krystallen aus; in Wasser sinkt es unter und zersetzt sich langsam in Schwefel, Schwefeldioxyd und Bromwasserstoff; mit warmem Wasser ist die Zersetzung heftiger und erfolgt oft unter schwacher Verpuffung.

Bromschwefel löst in der Wärme viel Schwefel auf, der beim Erkalten wieder herauskrystallisirt.

Er absorbirt viel Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure, ohne sein Aussehen zu ändern; die Flüssigkeit entwickelt bei der Destillation nicht Schwefeldioxyd; vielmehr gehen rauchende, rothbraune Flüssigkeiten über, die sich mit Wasser

in Bromwasserstoff und Schwefelsäure zersetzen, während Schwefel als Retortenrückstand bleibt (49).

Mit Chlor entsteht Chlorschwefel und Brom; mit Jodtrichlorid Schwefelmonochlorid und Bromjod (45); mit Ammoniak unter heftiger Reaction Schwefel, Stickstoff und Bromammonium; eine Lösung von Bromschwefel in Schwefelkohlenstoff erhitzt sich mit Ammoniak zum Sieden; enthält das Gemisch gleichzeitig Phosphor gelöst, so erfolgt Entzündung (»flüssiges Feuer«) (50).

Mit gewöhnlichem Phosphor bildet das Schwefelbromür Bromphosphor und Schwefel beim Erhitzen unter Explosion; amorpher Phosphor ist ohne Wirkung.

Salpetersäure erzeugt Bromwasserstoff und Schwefelsäure.

Leitet man Phosphorbromürdämpfe über glühendes Eisen, so bildet es unter Feuererscheinung Bromeisen und Schwefeleisen.

Setzt man zu Bromschwefel einen Ueberschuss von Brom und leitet dann bei Temperaturen von 15°, 50°, 90° längere Zeit Kohlendioxyd hindurch, so hat der Rückstand immer die Zusammensetzung S_2Br_2; bringt man aber ein Gemisch von Brom und Bromschwefel in die Kältemischung und leitet dann längere Zeit Kohlendioxyd hindurch, so wird kein constant zusammengesetztes Produkt erhalten (46).

Jodschwefel. Jod und Schwefel lassen sich, beim Erhitzen sogar unter Wasser, mit einander leicht vereinigen. Schmilzt man sie zusammen, wobei Wärme-Entwicklung stattfindet, so erhält man beim Erkalten schwarzgraue, krystallinische, dem Schwefelantimon ähnliche Massen, die schon an der Luft Jod abgeben und unter 60° schmelzen. Lässt man die geschmolzene Masse langsam abkühlen, so sondert sie sich in einen specifisch leichteren, jodärmeren, und einem specifisch schwereren, jodreicheren Theil. Alkohol entzieht denselben in einiger Zeit alles Jod. Eine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung ist auf diese Weise also nicht zu erhalten. Solche Schmelzen werden zur Löthrohranalyse verwandt (52).

Der *Sulfur iodatum* der Pharm. German. besteht aus 1 Thl. Schwefel und 4 Thln. Jod.

Schwefelsubjodür, S_3J_2, entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine verdünnte, wässrige Lösung von Jodtrichlorid-Chlorkalium in Form eines zinnoberrothen Niederschlags, der in eine zähe, schwarze Masse übergeht. Es schmilzt über 60°, giebt an der Luft Jod ab, wodurch es sich heller färbt und erleidet durch wässrige Jodkaliumlösung partielle Zersetzung (51).

Schwefelmonojodid, Einfach-Jodschwefel, S_2J_2, wird durch zweistündiges Erwärmen von 1 Thl. Chlorschwefel mit einem kleinen Ueberschuss (etwa 2½ Thln.) Jodäthyl im Einschmelzrohr in schönen, wie Jod glänzenden, tafelförmigen Krystallen erhalten (53).

Die Bildungswärme aus S_2 und J_2 (gasförmig) beträgt + 10800 Cal. (54).

Schwefelhexajodid, SJ_6 (55), bildet sich beim langsamen Verdunsten einer Lösung von Jod und Schwefel in Schwefelkohlenstoff bei niederer Temperatur; bei überschüssigem Jod krystallisirt zuerst dieses, bei überschüssigem Schwefel das Hexajodid aus. Es bildet grauschwarze, tafelförmige Krystalle vom Aussehen des Jods, mit dem es isomorph ist. Beim Liegen an der Luft verflüchtigt sich das Jod, und es hinterbleibt ein Skelett von Schwefel, welches noch die Kanten und Ecken der ursprünglichen Krystalle zeigt. Auch durch Alkohol, concentrirte Kalilauge oder Jodkaliumlösung wird dem Hexajodid alles Jod entzogen.

Durch Sublimation von Musivgold mit Jod entsteht eine Doppelverbindung der Form $SnSJ_2, SJ_2$ (56).

Schwefelfluorid bildet sich nach GORE (57) durch Einwirkung von

Schwefel auf geschmolzenes Fluorsilber, sowie nach H. DAVY und DUMAS durch Destillation von Fluorblei oder Fluorquecksilber mit Schwefel. — Es ist ein schwerer, farbloser Dampf, welcher unter gewöhnlichem Druck sich bei 0° nicht condensiren lässt, an der Luft stark raucht und einen charakteristischen Geruch, der zugleich an Chlorschwefel und an Schwefeldioxyd erinnert, besitzt. Fluorschwefel greift Glas an.

Oxyde des Schwefels.*) Es sind folgende Oxyde des Schwefels bekannt.

Schwefelsesquioxyd, S_2O_3,
Schwefeldioxyd, SO_2,
Schwefeltrioxyd, SO_3,
Ueberschwefelsäure-Anhydrid, S_2O_7,
Sulfurylholoxyd, SO_4,

von denen das Di- und das Trioxyd mit den Elementen des Wassers sich leicht zu Säuren vereinigen.

Schwefelsesquioxyd, S_2O_3, ist zuerst von BUCHHOLZ 1804 bei der Destillation eines Gemisches von rauchendem Vitriolöl mit Schwefel beobachtet und 1812 von VOGEL aus Schwefeltrioxyd und Schwefel dargestellt worden. WACH, BERZELIUS und STEIN (1) wiederholten die Versuche, doch erst A. WEBER wiess 1875 die Existenz des Schwefelsesquioxyds mit Bestimmtheit (2) nach.

Darstellung. Reines Schwefelsäureanhydrid wird allmählich mit gut getrockneten Schwefelblumen versetzt, so dass jede neue Portion der letzteren erst eingetragen wird, wenn die vorhergehende verbraucht ist.

Man nimmt die Reaction zweckmässig in einem Probirröhrchen vor, welches man durch Hineinstellen in Wasser kühlt und dessen Inhalt man durch einen aufgestülpten Porzellantiegel vor Luftfeuchtigkeit schützt. Der Schwefel zerfliesst, sowie er mit dem Trioxyd in Berührung kommt, und blaue, bald erstarrende Oeltröpfchen sinken zu Boden. Hat man ca. 1 Grm. Schwefelblumen eingetragen, so giesst man das nicht verbrauchte, bei guter Leitung der Operation völlig farblos gebliebene Anhydrid ab und verdunstet das anhaftende bei gelinder Wärme.

Das Schwefelsesquioxyd bildet bläulich grüne, zerreibliche Krusten von einer dem Malachit ähnlichen Struktur, welche aus vielen mikroskopischen, zu Warzen

*) 1) STEIN, Journ. pr. Chem. (2) 6, pag. 172. 2) R. WEBER, Ann. Phys. 156, pag. 531. 2a) SCHÜTZENBERGER, Compt. rend. 69, pag. 196; Ann. Chim. phys. (4) 70, pag. 351; Bull. soc. chim. (2) 19, pag. 152; 20, pag. 145; Compt. rend. 92, pag. 875; 93, pag. 151. 2b) BERNTHSEN, Ber. 14, pag. 438; Ann. Chem. 208, pag. 142; 209, pag. 285; 211, pag. 285. 3) RICCIARDI, Gazz. chim. ital. 18, pag. 38; Ber. 20, pag. 464 Ref. 4) CHEVRIER, Compt. rend. 69, pag. 136. 5) DUMAS, Traité de Chimie 1, pag. 149. 6) ANTHON, DINGL. pol. J. 150, pag. 379. 7) MELSENS, Compt. rend. 76, pag. 92. 8) MARCHAND, Ann. Phys. 42, pag. 144. 9) D. R. P. No. 22365, Kl. 12; DINGL. pol. J. 249, pag. 306. 9a) D. P. 50442 vom 13. Juni 1889, Kl. 89; D. P. 48252 vom 15. Jan. 1889, Kl. 12. 10) NEUMANN, Ber. 20, pag. 1584. 11) STÖCKHARDT, Polyt. Centralbl. 1850, pag. 260. 12) BLEEKRODE, Phil. Mag. (5) 5, pag. 375 u. 439; Ann. Phys. (2) 3, pag. 163. 63) H. AMAGAT, N. Arch. phys. nat. 40, pag. 320; 41, pag. 365; Compt. rend. 73, pag. 183; cf. Compt. rend. 68, pag. 1170. 13a) s. a. BILTZ, Ber. 21, pag. 2769. 14) A. W. HOFMANN, Ber. 1869, pag. 251. 15) REGNAULT, Jahresb. f. Chem. 1863, pag. 84. 16) MÜLLER, Ann. Phys. (2) 18, pag. 94. 17) BERTHELOT, Ber. 10, pag. 897. 18) MELSENS, Compt. rend. 77, pag. 781. 19) PIERRE, Ann. chim. phys. (3) 21, pag. 336. 20) ANDRÉEFF, Ann. Chem. 110, pag. 1. 21) PIERRE, Compt. rend. 76, pag. 214. 22) REGNAULT, Compt. rend. 50, pag. 1063; POGG. Ann. 111, pag. 402. 23) Jahresb. f. Chem. 1863, pag. 67. 24) DRION, Ann. chim. phys. (3) 56, pag. 5, cf. (20). 25) CAILLETET, Compt. rend. 75, pag. 77. 26) FAVRE, Ann. chim. phys. (5) 1, pag. 209. 27) CAILLETET u. MATHIAS, Compt. rend. 104, pag. 1563; cf. DEWAR, chem. News 51, pag. 27; Jahresb. 1885,

vereinigten Krystallen bestehen. Es schmilzt unter Zersetzung; es ist in reinem Schwefeltrioxyd unlöslich; ein Gehalt desselben an Schwefelsäure bewirkt Lösung mit intensiv blauer Farbe. An trockner Luft zersetzt es sich langsam, in der Wärme rasch unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd; an feuchter Luft zerfliesst es zu einer klaren, braunen Flüssigkeit, welche allmählich durch ausgeschiedenen Schwefel trübe wird; Wasser bewirkt heftige Zersetzung unter Bildung von Schwefel, Schwefeldioxyd, Schwefelsäure, Thioschwefelsäure und einer Polythionsäure. Auch absoluter Alkohol und Aether zersetzen das Sesquioxyd.

Die blaue Farbe der Lösung des Sesquioxydes in einem Gemisch von Schwefeltrioxyd und Schwefelsäure bleibt in zugeschmolzenen Röhren an kühlen Orten mehrere Wochen lang erhalten, später schlägt sie in grün, dann in braun um in Folge der Zersetzung in Schwefel und Schwefeldioxyd. Der Farbenumschlag kann auch durch Schwefel oder Zusatz von Schwefelsäure direkt hervorgebracht werden.

Das Schwefelsesquioxyd kann als das Anhydrid der unterschwefligen Säure angesehen werden.

Unterschweflige Säure (hydroschweflige Säure), $H_2S_2O_4$, wurde 1869 von SCHÜTZENBERGER (2a) entdeckt; die richtige Zusammensetzung ermittelte BERNTHSEN (2b), sie ist in freiem Zustande nicht bekannt. In Lösung wird sie erhalten durch Behandeln des Natriumsalzes mit Schwefel- oder Oxalsäure oder durch Digestion von wässriger schwefliger Säure mit Zinkschnitzeln, bis die Flüssigkeit eine braunrothe Farbe annimmt. Sie ist eine zweibasische Säure; ihre Lösung wird an der Luft unter Abscheidung von Schwefel zersetzt und farblos. Sie besitzt ein energisches Reductionsvermögen, das sich im Entfärben von Indigo, sowie gegen Lösungen von Silber-, Quecksilber-, Kupfer- etc. Salzen bemerkbar macht.

So unbeständig wie sie selbst, sind auch ihre Salze, die »Hyposulfite«, von denen nur das Natriumsalz, $Na_2S_2O_4$, indessen auch nicht in reinem Zustande, bekannt ist.

---

pag. 60. 28) LADENBURG, Ber. 11, pag 821. 29) SAJOTSCHEWSKY, Ann. Phys. Beibl. 1879, pag. 741. 30) BLEEKRODE, London. R. Soc. Proc. 37, pag. 339. 31) DECHANT, Mon. Chem. 5, pag. 615. 32) CLARK, Chem. News 38, pag. 294; 40, pag. 8; LIVEING u. DEWAR, Chem. News 47, pag. 121. 33) FARADAY, Compt. rend. 53, pag. 846; Ann. Chem. 121, pag. 168. 34) SESTINI, Bull. soc. chim. (2) 10, pag. 226. 35) WILSON, Chem. Soc. J. 1, pag. 332. 36) BUNSEN u. SCHÖNFELDT, Ann. Chem. 95, pag. 2. 37) CARIUS, Ann. Chem. 94, pag. 148. 38) SIMS, Chem. Soc. Journ. 14, pag. 1; Ann. Chem. 128, pag. 333. 39) ANTHON, Chem. Centr. 1860, pag. 744; s. a. SCOTT, Polyt. Centr. 1871, pag. 984; 1873, pag. 826; GILES u. SHEARER, Chem. Soc. Ind. J. 1885, pag. 303; cf. ROOZEBOOM, Jahresb. 1884, pag. 314. 40) THOMSEN, Ber. 1873, pag. 1533. 41) cf. BERTHELOT, Compt. rend. 96, pag. 142 u. 208; CHAPPUIS Ann. Phys. (2) 19, pag. 21. 42) J. KOLB, DINGL. pol. J. 209, pag. 270; s. a. DUNN, Chem. News 43, pag. 121; 45, pag. 270. 43) FAVRE, Ann. chim. phys. (5) 1, pag. 209. 44) SCHULZE, Journ. pr. Chem. (2) 24, pag. 168. 45) BINEAU, Ann. chim. phys. (3) 34, pag. 326; Ann. Chem. 60, pag. 159. 46) CHAPPUIS, Ann. Phys. (2) 19, pag. 21. 47) HANNAY, Phil. Mag. (5) 13, pag. 229. 48) KAYSER, Ann. Phys. (2) 15, pag. 624. 49) CHAPPUIS, Compt. rend. 104, pag. 897. 50) MILLON, Ann. chim. phys (2) 69, pag. 89; FORCHHAMMER, Compt. rend. 4, pag. 395; ROSE, Ann. Phys. 33, pag. 275; 42, pag. 415. 51) DE LA PROVOSTAYE, Ann. chim. phys. (2) 23, pag. 362. 52) MORREN, Ann. Chim. phys. (4) 4, pag. 300. 53) ADRIANOWSKY, Ber. 1879, pag. 688; Bull. soc. chim. (2) 31, pag. 199 u. 495. 54) BIRNBAUM u. WITTICH, Ber. 13, pag. 651. 55) MORREN, Compt. rend. 69, pag. 397. 56) DEVILLE, Compt. rend. 60,

Schwefeldioxyd, Schwefligsäureanhydrid, SO_2. Auffallende Eigenschaften und Wirkungen des Dampfes von brennendem Schwefel sind so lange bekannt wie der Schwefel selbst. Die älteren Chemiker hielten das Schwefeldioxyd für Schwefelsäure, erst Stahl unterschied es von dieser als eine eigenthümliche, phlogistonreichere Säure. Priestley fing es 1775 über Quecksilber auf, und Lavoisier erkannte, dass es ärmer an Sauerstoff als die Schwefelsäure ist. Auch Gay-Lussac und Berzelius haben sich mit dem Studium desselben beschäftigt.

Das Schwefeldioxyd findet sich in der Natur in den dampfförmigen Exhalationsprodukten mancher Vulcane und in dem Wasser der benachbarten Quellen (3).

Es entsteht auf mannigfache Weise und zwar meistens entweder durch Verbrennen und Oxydation von Schwefel oder durch Reduction von Schwefelsäure, es tritt aber auch als Zersetzungsprodukt beim Glühen mancher Sulfate, sowie beim Zersetzen mancher Säuren des Schwefels auf. So erhält man es beim Verbrennen von Schwefel in Luft oder Sauerstoff; beim Erhitzen von Oxyden des Zinks, Mangans, Bleis, Quecksilbers u. a. m. mit Schwefel oder den Schwefelverbindungen jener Metalle; beim Zersetzen wasserfreier oder concentrirter Schwefelsäure durch Glühhitze; beim Verbrennen von Schwefelwasserstoff, beim Erhitzen von Schwefeltrioxyd oder von Sulfaten mit Schwefel oder von concentrirter Schwefelsäure mit Kupfer, Quecksilber, Schwefel, Kohle und organischen Substanzen; beim Erhitzen von Natriumsulfat mit Kohle und Kieselsäure, bei der Zersetzung der Thioschwefelsäure und der Polythionsäuren; beim Erhitzen der Unterschwefelsäure für sich oder mit gewissen Metallen; bei der Verbrennung von Schwefelkohlenstoff und schwefelhaltigen, organischen Substanzen, sowie, wenn elektrische Funken durch ein Gemenge von Schwefeldampf und Kohlendioxyd, Stickoxydul oder Stickoxyd (4) schlagen.

Darstellung. Bei der Darstellung des Schwefeldioxyds entscheidet über das zu befolgende Verfahren, ob es erforderlich ist, das Gas vollkommen rein zu erhalten, oder ob die Beimengung eines andern Gases ohne Belang ist. Im letzteren Falle eignen sich folgende Methoden:

1. Man erhitzt in einem geräumigen Kolben concentrirte Schwefelsäure mit Holzkohlestückchen; Nebenprodukte: Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und geringe Mengen Kohlenwasserstoff.

---

pag. 317; Ann. Chem. 135, pag. 94. 57) Lepzius, Ber. 23, pag. 1637. 58) Berthelot, Bull. soc. chim. (2) 40, pag. 362; Eilsart, Jahresb. 1885, pag. 457. 59) Schiff, Ann. Chem. 67, pag. 94; 117, pag. 92. 60) Uhl, Ber. 23, pag. 2151. 61) Cluzel u. Schmid, Ztg. Chem. 11, pag. 50. 62) Mulder, Jahresb. 1858, pag. 84. 63) Landolt, Berl. Akad. Ber. 1885, pag. 249; Jahresb. 1885, pag. 23; Ber. 19, pag. 1317; 20, pag. 745. 64) Selmons, Ber. 21, pag. 230. 65) Schiff, Ann. Chem. 102, pag. 111. 66) Divers, Chem. Soc. J. 47, pag. 205; 1886, pag. 533 ff. 67) Pierre, Ann. chim. phys. (3) 23, pag. 416; Ann. Chem. 68, pag. 228; Döpping, Petersb. Akad. Bull. 7, pag. 100; Schönfeld, Ann. Chem. 95, pag. 22; Roozeboom, Rec. trav. chim. Pays-Bas 3, pag. 39; 2, pag. 93; Geuther, Ann. Chem. 224, pag. 218. 68) Roozeboom, Rec. trav. chim. Pays-Bas 4, pag. 65. 69) Gerland, Journ. pr. Chem. (2) 4, pag. 97; Rotondi, Ber. 15, pag. 1441. 70) Birnbaum, Ann. Chem. 159, pag. 116. 71) Bössneck in Leipzig-Lindenau, D. P. 47093 vom 28. Jan. 1888, Kl. 12. 72) Stas, Jahresb. 1867, pag. 150; Löw, Instit. 1873, pag. 67. 73) Geitner, Ann. Chem. 124, pag. 128; 129, pag. 350. 74) Guéroult, Compt. rend. 85, pag. 225; cf. Luckow, Ztg. anal. Chem. 1880, pag. 1. 75) Thomsen, Ann. Phys. 151, pag. 194; Ber. 1873, pag. 1434. 76) Oppenheim, Bull. soc. chim. (2) 1, pag. 163. 77) Wöhler, Ann. Chem. 39, pag. 252. 78) Maquenne, Chem. Ztg. 1890, Bd. I, pag. 511. 79) Cavazzi, Ber. 19, pag. 816 Ref.; Gazz. chim. ital. 16, pag. 169. 80) Reinsch, Dingl. pol. J. 163, pag. 286; 181, pag. 332. 81) Wackenroder, Pharm. Centralbl. 1846, pag. 615. 82) Fedorow, Ztg. Chem. 5, pag. 15. 83) Pattison Muir, Chem. News 45, pag. 69. 84) Risler-Bennet, Ann. Phys. 116, pag. 470; cf. Käne, 50, pag. 245. 85) Barruel, Journ. pharm. 20,

2. Man erbitzt $5\frac{1}{2}$ Thle. Braunstein mit 4 Thln. Schwefel — wobei zur Schwefelwasserstoff-Darstellung verwendbares Schwefelmangan zurückbleibt — oder mit 1 Thl. Schwefel — wobei Manganoxydul restirt. — Als Nebenprodukte können Sauerstoff und Kohlendioxyd dem Gase beigemengt sein.

3. Man erbitzt concentrirte Schwefelsäure mit Schwefel (5, 6, 7).

4. Man erbitzt 2·4 Thle. gepulverten und entwässerten Eisenvitriol mit 1 Thl. Schwefel. Zurück bleibt sehr pyrophorisches Schwefeleisen, das zur Schwefelwasserstoffbereitung verwendet werden kann.

5. Man erhitzt 1 Thl. wasserfreies Kupfersulfat mit 3 Thln. Schwefel. Um Verstopfungen durch verdampften Schwefel zu vermeiden, müssen die Gasentbindungsröhren weit gewählt sein.

6. Man verbrennt Schwefel oder Schwefelmetalle im Luftstrome.

Ganz reines Schwefeldioxyd stellt man dar:

1. Durch Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure mit Quecksilber oder Kupfer (Blech, Draht oder Drehspähne).

2. Durch Erhitzen von 3 Thln. Kupferoxyd mit einem Thl. Schwefelpulver im einerseits zugeschmolzenen Verbrennungsrohr, dessen vorderes Ende zur Verbrennung des sublimirenden Schwefels nur mit Kupferoxyd beschickt ist (8).

3. Durch Abkühlen des aus Schwefelsäure und Schwefel (s. o.) dargestellten Gases auf $-10°$, wobei die Hydrate der schwefligen Säure, die bei $+15°$ schmelzen, auskrystallisiren (9, 9a).

Zur Darstellung von Schwefeldioxyd im KIPP'schen Apparat zersetzt man aus 3 Thln. Calciumsulfit und 1 Thl Gyps geformte Würfel mit roher, concentrirter Schwefelsäure (10).

Das Schwefeldioxyd ist unter gewöhnlichen Bedingungen ein farbloses Gas von dem bekannten, charakteristischen, erstickenden Geruche des brennenden Schwefels; selbst in geringer Menge der Luft beigemengt, erregt es heftigen Husten und in grösseren Mengen Brustbeklemmungen, die von Bluterguss aus Mund und Nase begleitet sein können; es wirkt tötlich auf Thiere, namentlich Vögel, und ist auch der Pflanzenvegetation in hohem Grade nachtheilig; dabei zeigen sich Nadelhölzer empfindlicher als Laubhölzer (11).

Es ist nicht brennbar und unterhält auch nicht die Verbrennung brennender Körper, worauf die feuerlöschende Wirkung des brennenden Schwefels beruht; es ist ein schlechter Leiter der Elektricität (12).

---

pag. 17; SCHWEITZER, Chem. News 23, pag. 293. 86) GUÉROULT, Compt. rend. 75, pag. 1276. 87) BERTHELOT, Compt. rend. 96, pag. 142 u. 208. 88) SCHÖNBEIN, POGG. Ann. 104, pag. 300; HELDT, Journ. pr. Chem. 83, pag. 20. 89) PICTET in Genf u. BRELAZ in Lausanne, D. P. 41703 vom 16. April 1887, Kl. 55. 90) D. P. 50360 vom 13. Juni 1889, Kl. 23. 91) BERGÉ in Brüssel, D. P. 47572 vom 7. Febr. 1888, Kl. 89. 92) D. P. 46834 u. 46835 vom 8. Mai 1887, Kl. 16. 93) PERSOZ, Ann. Chem. 64, pag. 408. 94) SCHÖNBEIN, POGG. Ann. 70, pag. 88. 95) PERSOZ u. BLOCH, Compt. rend. 28, pag. 86. 96) KREMERS, Ann. Chem. 70, pag. 297. 97) H. SCHIFF, Ann. Chem. 102, pag. 111. 98) KEKULÉ u. BARBAGLIA, Ber. 1872, pag. 875. 99) CARIUS, Journ. pr. Chem. (2) 2, pag. 262. 100) CARIUS, Ann. Chem. 106, pag. 303; 111, pag. 93. 101) WURTZ, Compt. rend. 62, pag. 460; Ann. Chem. 139, pag. 375. 102) MICHAELIS, Jen. Ztg. f. Med. u. Nat. 6, pag. 79; Ztg. Chem. (2) 6, pag. 460; Ann. Chem. 170, pag. 1. 103) OGIER, Compt. rend. 94, pag. 82. 104) NASINI, Ber. 18, pag. 254. 105) HEUMANN u. KÖCHLIN, Ber. 16, pag. 1625. 106) PRINZ, Ann. Chem. 223, pag. 371. 107) MICHAELIS, Jen. Ztg. Nat. Med. 6, pag. 239. 108) PRINZ, Ann. Chem. 223, pag. 355. 109) CARIUS, Ann. Chem. 106, pag. 291. 110) THORPE, Chem. Soc. J. 1882, pag. 297. 111) BÖTTINGER, Ber. 1878, pag. 1407. 112) TASSINARI, Gazz. chim. 20, pag. 362. 113) SCHEURER-KESTNER, Compt. rend. 99, pag. 917; DINGL. pol. J. 257, pag. 28. 114) LUNGE, Ber. 1877, pag. 1824. 115) BUFF u. HOFFMANN, Ann. Chem. 113, pag. 129; DEVILLE, Bull. soc. chim. (2) 3, pag. 366; cf. BERTHELOT, Compt. rend. 86, pag. 20. 116) PHILLIPS u. MAGNUS, Ann. Phys. 24, pag. 610. 117) HODGKINSON u. LOWNDES, Chem. News 57, pag. 193. 118) MAHLA u. WÖHLER, Ann.

Das specifische Gewicht fand GAY-LUSSAC zu 2·255; BERZELIUS = 2·247; THOMSON = 2·222; BUFF = 2·2277; s. a. (13a). Die Theorie erfordert für SO_2 = 2·21328. Die Differenz zwischen den Versuchsergebnissen und der Rechnung erklärt sich dadurch, dass das Schwefeldioxyd in der Nähe des Verdichtungspunktes vom MARIOTTE'schen Gesetze abweicht, und zwar ist das Verhältniss der Produkte aus Druck und Volum $\frac{PV}{P_1V_1} > 1$, während es nach dem MARIOTTE'schen Gesetze = 1 sein sollte.

H. AMAGAT bestimmte dieses Verhältniss für verschiedene Temperaturen (13); er ging vom Atmosphärendruck aus und brachte das Gas auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens; er ermittelte folgende Zahlen:

bei 15°	1·0185	bei 150°	1·0032
„ 50°	1·0110	„ 200°	1·0021
„ 100°	1·0054	„ 250°	1·0016

Daraus geht hervor, dass die Abweichung vom MARIOTTE'schen Gesetze mit steigender Temperatur regelmässig abnimmt.

Diese Abweichung vom MARIOTTE'schen Gesetze bedingt auch eine geringe Volumverminderung, wenn Schwefel in Sauerstoff verbrennt (14).

Der Ausdehnungscoëfficient weicht ebenfalls von dem der Luft ab und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur ist; er ist nach REGNAULT zwischen 0° und 100° = 0·3845; nach MAGNUS zwischen denselben Temperaturen = 0·3856; nach AMAGAT (13):

			(für je 1°)
zwischen	0°	und	10° = 0·004233
„	10°	„	20° = 0·004005
„		bei	50° = 0·003846
„		„	100° = 0·003757
„		„	150° = 0·003718
„		„	200° = 0·003695
„		„	250° = 0·003685

Chem. 81, pag. 255. 119) OSANN, DINGL. pol. J. 151, pag. 158; Chem. Centr. 1888, pag. 941. 120) BARRESWIL, Compt. rend. 25, pag. 30; EVANS, Pharm. J. Trans. 8, pag. 127. 121) WOLTERS, D. R. P. 3110 vom 5. März 1878 u. Zusatzpatent 6091 vom 13. Oct. 1878. 122) RAGOSINE u. DWORKOWITSCH in Moskau, D. R. P. 43453 vom 13. Sept. 1887, Kl. 12. 123) SCHUBERTH in Bras (Böhmen), D. P. 52000 vom 28. April 1888, Kl. 12. 124) CL. WINKLER, DINGL. pol. J. 218, pag. 128. 125) MESSEL u. SQUIRE, Chem. News 33, pag. 177; Engl. P. vom 8. Sept. 1875. 126) CL. WINKLER, D. P. 4566 vom 21. Sept. 1878. 127) H. L. BUFF, Ann. Chem. Suppl. 4, pag. 129. 128) R. WEBER, Ann. Phys. 159, pag. 315; Ber. 19, pag. 3189. 129) REBS, Ann. Chem. 246, pag. 356. 130) FISCHER, Ann. Phys. 16, pag. 119. 131) MARIGNAC, Arch. Pharm. nat. 22, pag. 225; 58, pag. 228. 132) SCHULTZ-SELLACK, Ann. Phys. 139. pag. 480. 133) PERMAN, Royl. Soc. Proc. 48, pag. 45. 134) THOMSEN, Ber. 1873, pag. 1535. 135) BERTHELOT, Compt. rend. 90, pag. 1449 136) BERTHELOT, Compt. rend. 90, pag. 1510. 137) THOMSEN, Ber. 1873, pag. 710; BERTHELOT, Compt. rend. 77, pag. 24. 138) cf. WACH, SCHWEIGG. J. 50, pag. 1. 139) H. ROSE, Ann. Phys. 39, pag. 173. 104) SCHULTZ-SELLACK, Ber. 1871, pag. 109. 141) WEBER, Journ. pr. Chem. (2) 25, pag. 224. 142) DIVERS u. SHIMOSE, Chem. Soc. J. 43, pag. 323; Ber. 16, pag. 1008. 143) R. F. DARCY, Chem. Soc. 1889, pag. 155; s. a. MERZ, Journ. pr. Chem. 99, pag. 181; SCHULZE-SELLAK, Ber. 4, pag. 15. 144) WEBER, Ber. 19, pag. 3185. 145) ADIE, Chem. Soc. J. 1889, pag. 155. 146) WEBER, Ber. 20, pag. 86. 147) KOSMANN, REICH, Journ. pr. Chem. 90, pag. 176. 148) KÄMMERER, Journ. pr. Chem. 83 pag. 72. 149) WEBER, Ann. Phys. 123, pag. 337. 150) BRÜNING, Ann. Chem. 98, pag. 377.

Die specifische Wärme des Schwefeldioxyds ist, bezogen auf das gleiche Gewicht Wasser, = 0·1544; auf das gleiche Volumen Luft = 0·3414 (15); das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Druck zu der bei constantem Volum ist = 1·2562 (16).

Die Bildungswärme ist nach FAVRE und SILBERMANN = 71070 Cal., nach BERTHELOT = 69100 Cal. pro Mol. (17).

Das Schwefeldioxyd lässt sich leicht schon allein durch mässige Kälte (—10°) bei gewöhnlichem Druck verdichten. Zweckmässige Apparate dazu, die gleichzeitig eine leichte Handhabung des flüssigen Anhydrids zu Vorlesungs- etc. Zwecken gestatten, sind von WÖHLER (18) und v. HOFMANN (19) construirt und aus den Fig. 282 und 283 leicht verständlich.

a b c

(Ch. 282.)

a b c

(Ch. 283.)

Auch durch den eigenen Druck lässt sich das Gas leicht verflüssigen, indem man in dem einen Schenkel eines knieförmig gebogenen Rohres Schwefeldioxyd aus 1 Thl. Schwefelblumen und 5 Thln. Schwefeltrioxyd herstellt oder aus mit dem Gase gesättigter Holzkohle (18) austreibt und gleichzeitig den andern Schenkel durch kaltes Wasses abkühlt. Neuerdings wird dasselbe aus Röstgasen von Zinkhütten etc. fabrikmässig dargestellt und kommt in Stahlblechcylindern von 50 oder 100 Kgrm. Inhalt in den Handel.

So stellt sich das Schwefeldioxyd als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ungefähr demselben Lichtbrechungsvermögen wie Wasser dar, welche bei —20° ein spec. Gew. von 0·4911 (19); bei 0° von 1·4333 (20) hat. Sie siedet unter gewöhnlichem Druck nach FARADAY bei — 10°, nach BUNSEN bei — 10·5°, nach REGNAULT bei — 10·08°, nach PIERRE bei — 8° (21). Die Spannkraft ihres Dampfes beträgt nach BUNSEN bei 0° ungefähr 2 Atm., bei 10° über 3 Atm. und bei 20° gegen 6 Atm.; nach REGNAULT (22):

---

151) WEBER, Ann. Phys. 123, pag. 233; 142, pag. 602. 152) SCHÜTZENBERGER, Compt. rend. 53, pag. 538. 153) SCHULZE, Ber. 17, pag. 2705. 154) SCHULTZ-SELLACK, Ber. 1871, pag. 109. 155) MAGNUS, Ann. Phys. 104, pag. 553. 156) GEUTHER, Ann. Chem. 109, pag. 129. 157) H. ROSE, Ann. Phys. 24, pag. 140. 158) AIMÉ, Journ. pr. Chem. 6, pag. 79. 159) ARMSTRONG, Ber. 1870, pag. 732. 160) MICHAELIS, Jen. Ztg. Nat. Med. 6, pag. 239. 161) D'HEUREUSE, Ann. Phys. 75, pag. 255. 162) GEUTHER, Ann. Chem. 111, pag. 177. 162) GUSTAVSON, Ber. 1873, pag. 9. 163) PROUDHOMME, Bull. soc. chim. (2) 14, pag. 385. 164) CLÉMENT u. DESORMES, Ann. chim. phys. 59, pag. 329. 165) MALLET, Chem. News 26, pag. 147. 166) BÖDEKER u. TROSCHEL, Berl. Akad. Ber. 1854, pag. 486; DE LUCA u. PANEBRI, Bull. soc. chim. (2) 9, pag. 400; MALY, Monatsh. f. Chem. 1, pag. 205. 167) JOHN, SCHWEIGG. J. 14, pag. 417; WAGENMANN, Ann. Phys. 24, pag. 601. 168) WICKE, Ann. Chem. 82, pag. 146; PARKMANN, Sill. Am. J. (2) 33, pag. 328. 169) BECQUEREL, Compt. rend. 56, pag. 237. 170) DEVILLE, Bull. soc. chim. (2) 3, pag. 366; FOURCROY u. VAUQUELIN, Ann. chim. 24, pag. 234; BERTHOLLET, Mem. d. l'Acad. 1782, pag. 599; GEITNER, Ann. Chem. 129, pag. 140; HAUTEFEUILLE, Bull. soc. chim. (2) 7, pag. 206. 171) MORREN, Compt. rend. 69, pag. 397. 172) BUFF u. HOFFMANN, Ann. Chem. 113, pag. 129. 173) PHILLIPS, Ann. Chem. 4, pag. 171. 174) MAGNUS, Ann. Phys. 24, pag. 610. 175) BLONDEAU, Compt. rend 29, pag. 405. 176) CLOËZ u. GUIGNET, Compt. rend. 46, pag. 1110. 177) VOGEL, Jahresb. 1884, pag. 1808. 178) MAC DOUGALL, DINGL. pol. J. 214, pag. 475; D. R. P. 9267 u. 24155. 179) RICHTERS, D. R. P. 15252. 180) LUNGE, Ztschr. angew. Chem. 1889, pag. 385. 181) HASENCLEVER, Chem. Ind. 1892, 15, pag. 69.

bei — 25°	373·79 Millim.	Quecksilber
„ — 20°	479·46 „	„
„ — 10°	762·49 „	„
„ — 0°	1165·06 „	„
„ + 10°	1719·55 „	„
„ + 20°	2462·05 „	„
„ + 30°	3131·80 „	„
„ + 40°	4670·23 „	„
„ + 50°	6220·01 „	„
„ + 60°	8123·80 „	„
„ + 65°	9221·40 „	„

Die Spannkraft lässt sich durch die Interpolationsformel $log\ F = a + b\alpha^t + c\beta^t$ ausdrücken, wo F die Spannkraft in Millimetern Quecksilber, t die in Centigraden ausgedrückte Temperatur T des Gases + einer gewissen Zahl bedeutet; die Constanten der Formel sind $a = 5·6663790$; $b = -3·0146890$; $c = -0·1465400$; $log\ \alpha = 0·9972989 - 1$; $log\ \beta = 0·9872900 - 1$; $t = T + 28$ (23).

Der scheinbare Ausdehnungscoëfficient für je 1° beträgt (24)

bei 0°	0·001734	bei 100°	0·004859
„ 10°	0·001878	„ 120°	0·007565
„ 50°	0·002585	„ 130°	0·009571
„ 80°	0·003608		

Der Zusammendrückungscoëfficient ist bei — 14° und 606 Atm. = 0·0003014 (25); die Verflüssigungswärme des gasförmigen Dioxyds ist = 5644 Cal. (26).

Die kritische Temperatur des flüssigen Dioxyds ist + 156°; die Dichte seines Dampfes, bezogen auf Wasser von 0° als Einheit, ist

+ 7·3°	0·00624	+ 100·6°	0·0786
16·5°	0·00858	123°	0·1340
24·7°	0·0112	130°	0·1607

182) LUNGE u. NÄF, Chem. Ind. 1884, pag. 5; HURTER, Chem. Soc. J. Ind. 1882, pag. 8; MACTEAR, daselbst 1884, pag. 224; cf. NÄF, Chem. Ind. 1885, pag. 285; SOREL, Ztschr. ang. Chem. 1889, pag. 279; RETTER, Ztschr. ang. Chem. 1891, pag. 4; SCHERTEL, Chem. Ind. 1861, pag. 252. 183) STRYPE, Engl. P. 705, 1879; LUNGE, Sodaindustrie 2, pag. 947. 184) CLÉMENT u. DESORMES, Ann. chim. phys. 59, pag. 329. 185) LA PROVASTAYE, Ann. chim. phys. 73, pag. 326; GMELIN, Handb. 5, Aufl. I, pag. 875; CL. WINKLER, Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den GAY-LUSSAC'schen Apparaten etc., Freiberg 1867, pag. 20; LUNGE, Ber. 18, pag. 1391; 21, pag. 67. 186) PELIGOT, Ann. chim. phys. (3) 12, pag. 263. 187) WEBER, Ann. Phys. 127, pag. 543; 130, pag. 329. 188) LUNGE, Ber. 18, pag. 1391; 21, pag. 67. 189) RASCHIG, Ann. Chem. 241, pag. 242. 190) RASCHIG, Ann. Chem. 248, pag. 123. 191) LUNGE, Ber. 21, pag. 3223. 192) R. WEBER, Ann. Phys. 130, pag. 329. 193) LUNGE, Ber. 1881, pag. 2196. 194) PELOUZE, Ann. chim. phys. 60, pag. 162. 195) HURTER, LUNGE, DAVIS, JACKSON, MACTEAR, Chem. News 39, pag. 170, 193, 205, 215, 227, 232, 237; WACHTEL, DINGL. pol. J. 245, pag. 517; ESCHELMANN, Chem. Soc. J. Ind. 1884, pag. 134. 196) LUNGE u. NÄF, Chem. Ind. 1884, pag. 11. 197) HURTER, Chem. Soc. J. Ind. 1882, pag. 8, 49 u. 83; Jahrb. chem. Techn. 1882, pag. 240. 198) ABRAHAM, DINGL. pol. J. 245, pag. 416. 199) MACTEAR, Chem. Soc. J. Ind. 1884, pag. 224; Jahrb. chem. Techn. 1884, pag. 291. 200) NÄF, Chem. Ind. 1885, pag. 285. 201) DINGL. pol. J. 224, pag. 195. 202) DINGL. pol. J. 172, pag. 452. 203) PELOUZE, Ann. chim. phys. 77, pag. 52; s. a. HAYES, Sill. Am. J. (2) 6, pag. 113. 204) WACKENRODER, Ann. Chem. 18, pag. 152. 205) MAXWELL LYTE, Chem. News 9, pag. 98;

37·5°	0·0169	135°	0·1888
45·4°	0·0218	144°	0·2195
58·2°	0·0310	152·5°	0·3426
78·7°	0·0464	154·9°	0·4017
91°	0·0626		

Bei 0° beträgt das spec. Gew. 1·4338; bei 21·7° 1·3757. Die latente Wärme ist (27)

bei 0°	91·2 Cal.	bei 40°	75·5 Cal.
„ 10°	88·7 „	„ 50°	70·9 „
„ 20°	84·7 „	„ 60°	69·0 „
„ 30°	80·5 „		

Der absolute Siedepunkt liegt bei 157—161° (28); 155·4° (29).

Die Dampfspannung bei der kritischen Temperatur ist = 78·9 Atm. (29).

Die Verdampfungswärme beträgt bei 0° 91·7 Cal. (49).

Der Brechungsindex des gasförmigen Schwefeldioxyds ist = 1·000686; der des flüssigen = 1·351 (30) 1·340 (31).

Oberflächenspannung des flüssigen Dioxyds (32).

Absorptionsspectrum (32a).

Bei gewöhnlicher Temperatur verdampft das flüssige Anhydrid äusserst rasch, und in Folge dessen sinkt die Temperatur sehr bedeutend. Benetzt man damit eine mit Baumwolle umwickelte Kugel eines Quecksilberthermometers, so gefriert darin das Quecksilber. Ein auf + 10° stehendes Weingeistthermometer sinkt unter denselben Bedingungen auf — 57° und unter der Glocke der Luftpumpe sogar auf — 68°. Chlor, Ammoniak, Cyan, welche man durch eine Kugelröhre leitet, deren mit Baumwolle umwickelte Kugel auf gleiche Weise mit flüssigem Schwefeldioxyd abgekühlt wird, verdichten sich in derselben zu Flüssigkeiten.

Uebergiesst man in einem Schälchen befindliches Quecksilber mit flüssigem

---

Löwe, Jahresb. 1852, pag. 41; 1853, pag. 41 u. 324; ferner s. Barruel, Journ. chim. méd. 12, pag. 180; Jacquelin, Compt. rend. 14, pag. 643. 206) Buchner, Ann. Chem. 94, pag. 241; 130, pag. 249; Tod, N. Br. Arch. 87, pag. 269. 207) Buignet u. Bussy, Journ. pharm. (3) 44, pag. 177. 208) Gräger, Chem. Centr. 1860, pag. 224. 209) Selmi, Ber. 1880, pag. 206. 210) Selmi, Jahresb. 1880, pag. 1168; Maxwell Lyte, Chem. News 9, pag. 98. 211) Marignac, Ann. chim. phys. (3) 39, pag. 184. 212) Schertel, Journ. pr. Chem. (2) 26, pag. 246. 213) Kohlrausch, Ann. Phys. Ergbd. 8, pag. 675; Ann. Phys. (2) 17, pag. 82. 214) Lunge u. Näf, Chem. Ind. 1883, pag. 37. 215) Mendelejew, Ber. 17, pag. 302 u. 2536. 216) Deville u. Troost, Compt. rend. 56, pag. 891. 217) Wanklyn u. Robinson, London R. Soc. Proc. 12, pag. 507; Compt. rend. 56, pag. 547. 218) Thomsen, Ber. 1873, pag. 1533; Compt. rend. 84, pag. 676. 219) Berthelot, Compt. rend. 78, pag. 716. 220) Marignac, Compt. rend. 67, pag. 877. 221) L. Pfaundler, Ber. 1870, pag. 798; cf. Wien. Akad. Ann. 1867, pag. 151. 222) Marignac, N. Arch ph. nat. 39, pag. 217 u. 273. 223) Gladstone, Phil. Mag. (4) 36, pag. 311. 224) Thomsen, Ber. 1873, pag. 710. 225) Hess, Abria, Graham, Ann. Chem. 76, pag. 160; Jahresb. f. Chem. 1850, pag. 31; Favre u. Silbermann, Compt. rend. 24, pag. 1081; Favre u. Quaillard, Compt. rend. 50, pag. 1150; Thomsen, Pogg. Ann. 88, pag. 349; Pfaundler, Jahresb. f. Chemie 1869, pag. 122. 226) Thomsen, Ber. 1870, pag. 496. 227) Berthelot, Compt. rend. 78, pag. 1173. 228) Vauquelin, Ann. chim. phys. 76, pag. 260; Darcet, das. (2) 1, pag. 198; Dalton, N. Syst. 2, pag. 210; Ure, Schweigg. J. 35, pag. 444; Bineau, Ann. Chem. 72, pag. 227; Kolb, Dingl. pol. J. 209, pag. 268; Lunge u. Näf, Chem. Ind. 1883, pag. 37. 229) Lunge u. Isler, Ztschr. ang. Chem. 1890, pag. 129. 230) Mendelejeff,

Dioxyd und leitet dann einen Luftstrom darüber, so erstarrt das Metall; ebenso Wasser.

Wird das flüssige Anhydrid unter der Glocke der Luftpumpe rasch verdampft, so erstarrt nach BUSSY der zurückbleibende Antheil zu einer weissen, flockigen Masse; das Erstarren tritt nach MITSCHELL auch in einer Kältemischung aus festem Kohlendioxyd und Aether bei $-80°$ ein. Der Erstarrungspunkt liegt nach FARADAY bei $-76{\cdot}1°$ (33). Das specifische Gewicht des starren Schwefeldioxyds ist höher als das des flüssigen.

Das flüssige Anhydrid löst etwas Phosphor, Schwefel, Jod, Brom, auch Colophonium und andere Harze; mit Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform, beim Erwärmen auch mit Benzol ist es etwas mischbar, dagegen gar nicht mit concentrirter Schwefelsäure (34); mit flüssigem Schwefeltrioxyd mischt es sich aber in jedem Verhältniss. Es röthet Lackmuspapier anfangs nicht, wohl aber nach einiger Zeit, indem wahrscheinlich dem Papier Wasser entzogen wird (35).

Das gasförmige Schwefeldioxyd ist ziemlich reichlich in Wasser löslich; die Lösung enthält vielleicht das Hydrat, H_2SO_3; dieselbe besitzt den Geruch und Geschmack des Gases, röthet stark Lackmuspapier und bleicht Fernambukpapier. Nach BUNSEN und SCHÖNFELDT (36) absorbirt 1 Vol. Wasser bei normalem Druck zwischen 0° und 20° bei $t°$ $79{\cdot}789 - 2{\cdot}6077\,t + 0{\cdot}029349\,t^2$ Volum Schwefeldioxyd; ein Volum der gesättigten, wässrigen Lösung enthält dann bei $t°$ $68{\cdot}861 - 1{\cdot}87025\,t + 0{\cdot}01225\,t^2$ gasförmiges Dioxyd; der Absorptionscoëfficient ist für Temperaturen zwischen 21° und 40° $= 75{\cdot}182 - 2{\cdot}1716\,t + 0{\cdot}01903\,t^2$, und der Gehalt der wässrigen Lösung an Gas $= 60{\cdot}952 - 1{\cdot}38898\,t + 0{\cdot}00726\,t^2$.

Von Alkohol wird das Schwefeldioxyd leichter gelöst, und zwar ist der Absorptionscoëfficient bei 760 Millim. Druck bei $t° = 328{\cdot}62 - 16{\cdot}95\,t + 0{\cdot}3119\,t^2$, und das specifische Gewicht der Flüssigkeit $= 1{\cdot}11937 - 0{\cdot}014091\,t + 0{\cdot}000257\,t^2$ (37).

Ztg. phys. Chem. 1887, pag. 273. SPENCER PICKERING, Chem. News 64, pag. 311; LUNGE, Chem. News 65, pag. 13. 231) LUNGE, Ber. 1878, pag. 370. 232) LUNGE, Ber. 1881, pag. 2649. 233) J. BODE, Ztschr. angew. Chem. 1889, pag. 244. 234) KOHLRAUSCH u. NIPPOLDT, Ann. Phys. 138, pag. 280 u. 370; cf. KOHLRAUSCH, Ann. Phys. 159, pag. 233; (2) 17, pag. 69. 235) GROTRIAN, Ann. Phys. 151, pag. 378; cf. PAALZOW, Ann. Phys. 134, pag. 618; ARRHENIUS, Jahresb. 1885, pag. 265; KOHLRAUSCH, Ann. Phys. (2) 26, pag. 161. 236) BEETZ, Ann. Phys. (2) 7, pag. 435; WEBER, Jahresb. 1885, pag. 121. 237) GORE, London R. Soc. Proc. 29, pag. 472. 238) REDWOOD, Pharm. J. Trans. (2) 5, pag. 601. 239) DEVILLE u. DEBRAY, Ann. chim. phys. 61, pag. 97; 66, pag. 375; DINGL. pol. J. 159, pag. 50. 240) WARBURG, Ann. Phys. 135, pag. 114; cf. LUCKOW, Ztschr. anal. Chem. 1880, pag. 1. 241) BERTHELOT, Compt. rend. 86, pag. 71; 90, pag. 269; cf. GLADSTONE u. TRIBE, Chem. Soc. J. 43, pag. 345; LEOD, Chem. Soc. J. 1886, pag. 591. 242) RICHARZ, Ann. Phys. (2) 24, pag. 183 u. 912; 31, pag. 912; Ber. 1888, pag. 1669. 243) cf. WARNER, Chem. News 28, pag. 13. 244) ROSE, Ann. Phys. 24, pag. 139. 245) FORDOS u. GÉLIS, Journ. pharm. 27, pag. 730; cf. MUIR u. ROBBS, Chem. News 45, pag. 69; DIVERS u. SHIMIDZU, Chem. Soc. J. 47, pag. 597. 246) WALZ, Chem. News 23, pag. 245. 247) PIERRE u. PUCHOT, Ann. Chim. Phys. (5) 2, pag. 164. 248) BERTHELOT, Compt. rend. 78, pag. 716. 249) THOMSEN, Ber. 1873, pag. 710. 250) PERKIN, Chem. Soc. Journ. 49, pag. 777. 251) TATE, Phil. Mag. (4) 26, pag. 502. 251a) SPENCER u. PICKERING, Chem. News 65, pag. 14. 252) Bull. soc. chim. (2) 12, pag. 433. 253) JACQUELAIN, Ann. chim. phys. (3) 30, pag. 343. 254) WACKENRODER, Arch. Pharm. (2) 87, pag. 267. 255) R. WEBER, Ann. Phys. 159, pag. 313. 256) DIVERS u. SHIMIDZU, Chem. Soc. J. 47, pag. 636. 257) WILLIAMSON,

Diesen Gleichungen entspricht folgende Tabelle der Löslichkeitsverhältnisse für Alkohol und Wasser:

Temperatur	1 Vol. gesättigte Lösung enthält Volumina Gas		Temperatur	1 Vol. gesättigte Lösung enthält Volumina Gas	
	Wasser	Alkohol		Wasser	Alkohol
0°	68·861	216·40	21°	34·986	93·42
1°	67·003	207·70	22°	33·910	90·69
2°	65·169	199·29	23°	32·847	88·24
3°	63·360	191·16	24°	31·800	86·08
4°	61·576	183·32	25°	30·766	84·20
5°	59·816	175·36	26°	29·748	
6°	58·080	168·48	27°	28·744	
7°	56·369	161·49	28°	27·754	
8°	54·683	154·78	29°	26·788	
9°	53·021	148·36	30°	25·819	
10°	51·383	142·22	31°	24·873	
11°	49·771	136·36	32°	23·942	
12°	48·182	130·79	33°	23·025	
13°	46·618	125·50	34°	22·122	
14°	45·079	120·50	35°	21·234	
15°	43·564	115·78	36°	20·361	
16°	42·073	111·34	37°	19·502	
17°	40·608	107·19	38°	18·658	
18°	39·165	103·32	39°	17·827	
19°	37·749	99·74	40°	17·013	
20°	36·206	96·44			

TH. H. SIMS (38) giebt folgende Tabelle, in welcher G das Gewicht, V das Volum des von 1 Grm. Wasser absorbirten Gases bei 760 Millim. Druck bedeutet:

Lond. R. Soc. Proc. 7, pag. 11; Ann. Chem. 92, pag. 242; Chem. Soc. J. 10, pag. 97; BAUMSTARK, Ann. Chem. 140, pag. 75; WILLIAMS, Chem. Soc. J. (2) 7, pag. 304; DEWAR u. CRANSTON, Chem. News 20, pag. 174; Zeitschr. Chem. 1869, pag. 734; MICHAELIS, Jen. Zeitschr. Nat. Med. 6, pag. 235 u. 292; MÜLLER, Ber. 1883, pag. 227. 258) GEUTHER, Ber. 1872, pag. 925. 259) MÜLLER, Ber. 1873, pag. 227. 260) OTTO u. BECKURTS, Ber. 1878, pag. 2058. 261) BILLITZ u. HEUMANN, Ber. 16, pag. 602. 262) MICHAELIS, Ann. Chem. 170, pag. 1; CLAUSNIZER, Ber. 1878, pag. 2008. 263) HEUMANN u. KÖCHLIN, Ber. 1883, pag. 602. 264) BEHREND, Ber. 1875, pag. 1004; OGIER, Compt. rend. 96, pag. 646. 266) PRINZ, Ann. Chem. 223, pag. 371. 267) BILLITZ u. HEUMANN, Ber. 16, pag. 482; KONSWALOFF, Compt. rend. 96, pag. 1146. 268) HEUMANN u. KÖCHLIN, Ber. 15, pag. 416. 269) THORPE, Chem. Soc. J. 41, pag. 297. 270) ORLOWSKI, Ber. 1875, pag. 332; CLÄSSON, Journ. pr. Chem. (2) 19, pag. 231. 271) ARMSTRONG, Ber. 1871, pag. 356. 272) REGNAULT, Ann. chim. phys. 69, pag. 170; 71, pag. 445; Journ. pr. Chem. 18, pag. 93; 19, pag. 243. 273) MELSENS, Compt. rend. 76, pag. 92; CLAUSNIZER, Ber. 1878, pag. 2010. 274) WILLIAMSON, Ann. Chem. 92, pag. 242; Phil. Mag. (4) 7, pag. 365; SCHIFF, Ann. Chem. 102, pag. 111. 275) MICHAELIS, Jen. Ztg. Nat. Med. 6, pag. 233 u. 292. 276) GUSTAVSON, Ber. 1873, pag. 9. 277) SCHULZE, Journ. pr. Chem. (2) 23, pag. 351; 24, pag. 168. 278) OTTO u. BECKURTS, Ber. 1878, pag. 2058. 279) OGIER, Compt. rend. 94, pag. 82. 280) THOMSEN, Ber. 16, pag. 2613. 281) BEHREND, Ber. 1876, pag. 1334. 282) HEUMANN u. KÖCHLIN, Ber. 15, pag. 1736. 283) DUBOIS, Ztschr. Chem. (2) 2, pag. 705. 284) WENGENHÖFFER, Journ. pr. Chem. (2) 16, pag. 448; BEHREND, Ber. 14, pag. 722 u. 1810. 285) OGIER,

t	*G*	*V*	*t*	*G*	*V*
8°	0·168	58·7	32°	0·073	25·7
12°	0·142	49·9	36°	0·065	22·8
16°	0·121	42·2	40°	0·058	20·4
20°	0·104	36·4	44°	0·053	18·4
24°	0·092	32·8	48°	0·047	16·4
28°	0·083	28·9	50°	0·045	15·6

Die Menge des Schwefeldioxyds, welche von derselben Gewichtsmenge Wasser absorbirt wird, variirt mit dem Druck, ist jedoch für niedere Temperaturen nicht dem Partialdruck des Gases proportional; mit zunehmender Temperatur kommt sie dieser Proportionalität näher, und über 40° gehorcht das Gas dem HENRY-DALTON'schen Gesetze, wie aus folgender Tabelle hervorgeht, in der *P* den Druck, *G* das Gewicht und *V* das Volum angiebt:

P	7°		20°		39·8°		50°	
	G	*V*	*G*	*V*	*G*	*V*	*G*	*V*
0·05	0·015	5·129	0·009	3·171	—	—	—	—
0·1	0·027	9·421	0·016	5·692	—	—	—	—
0·2	0·050	17·59	0·030	10·62	0·016	5·675	0·012	4·156
0·3	0·073	25·59	0·044	15·34	0·024	8·368	—	—
0·4	0·096	33·51	0·059	20·56	0·031	11·03	0·024	8·275
0·5	0·118	41·42	0·071	24·67	0·039	13·67	0·030	10·32
1·0	0·229	80·01	0·137	47·85	0·077	26·84	0·059	20·51
1·3	0·295	103·00	0·178	62·10	—	—	—	—
1·5	—	—	—	—	0·113	39·65	0·088	30·73
1·9	—	—	0·259	90·53	—	—	—	—
2·0	—	—	—	—	0·149	52·11	0·112	39·07

Das specifische Gewicht der gesättigten, wässrigen Lösung ist bei 0° = 1·06091; bei 10° = 1·05472; bei 20° = 1·02386; bei 40° = 0·95548 (36). Das höchste specifische Gewicht, welches die wässrige Lösung bei 15° erhalten kann, ist 1·046 (39):

Bull. soc. chim. (2) 37, pag. 293. 286) MILLON, Compt. rend. 6, pag. 207; Ann. chim. phys. (3) 29, pag. 327; Ann. Chem. 76, pag. 235. 287) MARCHAND, Journ. pr. Chem. 22, pag. 507. 288) MICHAELIS, Ann. Chem. 170, pag. 1. 289) MICHAELIS u. MATHIAS, Ber. 1873, pag. 1452; CLAUSNIZER, Inaug. Dissert. Tübingen 1878. 290) ODLING u. ABEL, Chem. Soc. J. 7, pag. 2. 291) SESTINI, Bull. soc. chim. 10, pag. 226; MELSENS, Compt. rend. 76, pag. 92. 292) ROSENSTIEHL, Compt. rend. 53, pag. 658. 293) ROSE, Ann. Phys. 44, pag. 291. 294) SCHÜTZENBERGER, Compt. rend. 69, pag. 352; Ann. Chem. 154, pag. 375. 295) PRUDHOMME, Compt. rend. 70, pag. 1137; Ann. Chem. 156, pag. 342. 296) ARMSTRONG, Journ. pr. Chem. (2) 1, pag. 244; Ber. 1869, pag. 712; 1870, pag. 730. 297) GUSTAVSON, Ber. 1872, pag. 332. 298) MICHAELIS, Jen. Ztg. Med. Nat. 6, pag. 235, 240 u. 292; Zeitschr. Chem. (2) 7, pag. 149 u. 152. 299) HEUMANN u. BILLITZ, Ber. 16, pag. 483. 300) KONOWALOFF, Compt. rend. 95, pag. 1284; 96, pag. 1059 u. 1146; Bull. soc. chim. 39, pag. 518. 301) OGIER, Compt. rend. 94, pag. 82 u. 217; 96, pag. 648. 302) KONOWALOFF, Bull. soc. chim. 41, pag. 341 u. 393. 303) GEUTHER, Ber. 1872, pag. 925. 304) CLAUSNIZER, Ber. 1878, pag. 2010. 305) TRAUBE, Ber. 22, pag. 1518; 24, pag. 1764; 25, pag. 95. 305a) MENDELEJEFF, Ber. 15, pag. 242. 306) cf. CARNEGIE, Chem News 64, pag. 158. 307) BERTHELOT, Compt. rend. 86, pag. 20 u. 277; Journ. pr. Chem. (2) 17, pag. 48; Ann. chim. phys. (5) 12, pag. 463; Compt. rend. 90, pag. 269; Compt. rend. 112, pag. 1481. 308) RICHARZ, Ber. 21, pag. 1670. 309) HUGH MARSHAL, Chem. Soc. J. 1891, pag. 771. 310) BERTHELOT, Compt. rend. 112, pag. 1481. 311) M. TRAUBE, Ber. 25, pag. 95. 312) RICHARZ, Ann. Chem. Phys. 31, pag. 912.

Spec. Gew.	Gehalt in Proc.	Spec. Gew.	Gehalt in Proc.
1·046	9·54	1·020	4·77
1·036	8·59	1·016	3·82
1·031	7·63	1·013	2·86
1·027	6·68	1·009	1·90
1·023	5·72	1·005	0·95

Bei der Absorption des Gases von Wasser werden pro Mol. SO_2 7700 Cal. (40), bei der Lösung des condensirten Anhydrids in Wasser 1500 Cal. entwickelt (41).

Concentrirte Schwefelsäure absorbirt bei einem specifischen Gewichte von (42):

	pro Kgrm.	pro Liter		pro Kgrm.	pro Liter.
1·841	0·009 Kgrm.	5·8 Liter	1·407	0·032 Kgrm.	15·9 Liter
1·839	0·014 Kgrm.	8·9 Liter	1·227	0·068 Kgrm.	29·7 Liter
1·540	0·021 Kgrm.	11·2 Liter	1·000	0·135 Kgrm.	49 Liter SO_2.

Verdünntere Säure nimmt um so mehr Schwefeldioxyd auf, je verdünnter sie ist.

Von Holzkohle wird das Gas lebhaft absorbirt und zwar nimmt 1 Cbcm. = 1·57 Grm. derselben 165 Cbcm. Schwefeldioxyd auf; 1 Grm. desselben entwickelt dabei 168 Cal. oder 1 Mol. 10734 Cal. (43).

Kampher absorbirt das 308 fache, Eisessig das 318 fache, Sulfurylchlorid das 187 fache seines Volums an Schwefeldioxyd (44, 45); dasselbe wird weiter von Meerschaum, Platinmohr (46), Glas-Messingpulver, Eisenspähnen (47, 48) absorbirt.

Das Schwefeldioxyd verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Sauerstoff; durch Ozon wird es dagegen zu Schwefeltrioxyd oxydirt; dieselbe Oxydation findet statt, wenn man es mit Sauerstoff oder Luft über glühenden Platinschwamm oder Platinasbest leitet. Durch Einwirkung eines kräftigen elektrischen Stromes auf ein trocknes Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff entsteht Sulfurylhyperoxyd (s. u.).

Mit Chlor verbindet sich Schwefeldioxyd im Sonnenlichte oder unter dem katalytischen Einflusse des Kampfers zu Sulphurylchlorid; mit einigen Superoxyden, z. B. Bleisuperoxyd, zu Sulfaten.

Mit Ammoniak entsteht Thionaminsäure, $SO(OH)(NH_2)$, und thionaminsaures Ammoniak (50).

Durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf flüssiges Stickstoffdioxyd entsteht die Verbindung $S_2O_7(NO_2)$ (51), die auch beim Durchleiten des elektrischen Funkenstroms durch ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Luft entsteht (52).

Mit Aluminiumchlorid entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 50—60°, $AlCl_2$, SO_2Cl, das sich bei höherer Temperatur unter Entbindung von Schwefeldioxyd zersetzt (53). Durch alkalische Erden wird es lebhaft absorbirt (54).

Das Schwefeldioxyd ist sehr beständig; es wird beim Hindurchleiten durch ein glühendes Rohr nicht verändert. Wird es aber eingeschmolzen auf 1200° erhitzt, oder lässt man den Funkenstrom eines Inductionsapparates hindurchgehen, so zerfällt es in Schwefel und Schwefeltrioxyd, $3SO_2 = 2SO_3 + S$. Die Zersetzung dauert aber nur so lange, bis das gebildete Trioxyd eine gewisse Dampftension erreicht hat, dann hört sie auf. Bringt man aber etwas concentrirte Schwefelsäure in das Eudiometer, so dass das Trioxyd beständig absorbirt wird, so wird das Gas vollständig zersetzt (56). In ähnlicher Weise wirkt auch das Licht zersetzend (55).

Leitet man das Gas mit Wasserstoff durch eine glühende Röhre, so entsteht Wasser und Schwefel; leitet man es über glühende Kohlen, so bildet sich Schwefel und Kohlendioxyd resp. Kohlenoxyd, Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff (58). Der elektrisch zur Weissgluth erhitzte Kohlenstoff zersetzt das Schwefeldioxyd leicht zu Schwefel und Kohlenoxyd (57).

Kalium verbrennt in dem trocknen Gase lebhaft beim Erhitzen und lässt einen gelben Rückstand, welcher aus Polysulfuret, Hyposulfit und Sulfat besteht.

Pulverförmiges Zinn verbrennt darin noch unterhalb seines Schmelzpunktes lebhaft zu Zinndioxyd und Zinndisulfid; fein vertheiltes Eisen verglimmt je nach der Temperatur mehr oder minder lebhaft unter Bildung von Schwefeleisen und Eisensulfat (59).

Palladium und Platin geben mit Schwefeldioxyd in der Glühhitze Metallsulfid und Schwefeltrioxyd; Gold Schwefeltrioxyd und Schwefel; Kupfer und Cadmium liefern Sulfat und Sulfid; Silber daneben noch Schwefeltrioxyd; Magnesium verbrennt bei schwachem Glühen unter blendender Lichterscheinung zu Sulfat, Sulfit und Sulfid; Antimon schon bei gelindem Erwärmen zu Antimontrioxyd und Antimontrisulfid. Auch Aluminium, Zink, Nickel und Kobalt reagiren, nicht dagegen Quecksilber und Wismuth (60).

Durch Phosphorwasserstoff findet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Zersetzung unter Bildung von Wasser und Schwefelphosphor statt; mit feuchtem Schwefelwasserstoff entsteht bei gewöhnlicher Temperatur Wasser, Schwefel und Pentathionsäure; trockner Schwefelwasserstoff ist ohne Einwirkung (61); bei Temperaturen oberhalb 400° findet sogar bei Gegenwart von Wasserdampf keine Einwirkung statt (62).

Mit trocknem Chlor- oder Jodwasserstoff entstehen Wasser, Schwefel, Chlor resp. Jod; mit Jodsäure entsteht Schwefeldioxyd und Jodwasserstoff resp. Jod (63); desgl. wirkt Schwefeldioxyd auf Ueberjodsäure (64).

Leitet man Schwefligsäureanhydrid über Phosphorpentachlorid, so entsteht Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid (65).

Mit Wasser bildet das Schwefligsäureanhydrid das Hydrat H_2SO_3, das in freiem Zustande nicht bekannt, wahrscheinlich aber in der wässrigen Lösung des Anhydrids in Wasser enthalten ist. Die Constitution der schwefligen Säure kann entweder symmetrisch, wie die der Kohlensäure, angenommen werden: $SO{<}^{OH}_{OH}$ wofür die Bildung des Thionylchlorürs, $SO{<}^{Cl}_{Cl}$, spricht, oder unsymmetrisch, $SO_2{<}^{H}_{OH}$, worauf die Bildung organischer Sulfosalze aus schwefligsauren Salzen hinweist (66).

Die schweflige Säure H_2SO_3 bildet ein Hydrat (67), welches sich in Form einer blättrig krystallinischen Masse ausscheidet, wenn man eine gesättigte, wässrige Lösung stark abkühlt, oder wenn man Schwefeldioxyd in mit Eis gekühltes Wasser leitet, oder wenn man feuchtes Schwefeldioxyd in ein stark abgekühltes Rohr einströmen lässt. Die Ausscheidung erfolgt zuweilen erst beim Schütteln der Flüssigkeit. Die Krystalle schmelzen oberhalb 3°, nach GEUTHER erst bei +14°. Sie sind schwerer als Wasser, welches bei +10° ungefähr die Hälfte seines Gewichtes davon aufzulösen vermag. Wirft man sie in eine auf 20—25° erwärmte Platinschale, so zischen sie wie Wasser auf rothglühendem Eisen. Sie zeigen eine von der Menge unabhängige Dissociations-Tension von 303 Millim. Druck bei 0°; 754 Millim. Druck bei 7·05°; 1177 Millim. Druck

bei 10°; 1773 Millim. Druck bei 12·1° und können daher unterhalb 7° durch einen in Wasser geleiteten Strom von Schwefeldioxyd bei Atmosphärendruck erhalten werden (68). Die kritische Temperatur der Zersetzung im offenen Gefäss liegt bei 7·1°, im geschlossenen Gefäss bei 12·1°. Das spec. Gew. ist = 1·21 (H_2O von 4° = 1).

Die schweflige Säure löst Phosphate; sie bildet z. B. mit Tricalciumphosphat eine krystallinische Doppelverbindung (69); mit Platinchlorid entsteht die Verbindung $Pt\begin{matrix}<Cl_3\\<SO_3H\end{matrix}$ (70); sie verbindet sich mit Aldehyden und Ketonen; die Verbindung äquimolekularer Mengen von Aceton und schwefliger Säure, eine leicht bewegliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·09 bei 8°, ist dadurch ausgezeichnet, dass sie bei niederer Temperatur und event. unter Anwendung von Druck noch beträchtliche Mengen von Schwefeldioxyd zu lösen vermag und dann zur Eisbereitung sehr geeignet ist (71).

Die wässrige Lösung der schwefligen Säure ist sehr zersetzlich; schon beim Stehen an der Luft, schneller beim Erwärmen, zerfällt sie in Anhydrid und Wasser; bei längerem Stehen in Berührung mit Luft geht sie in Schwefelsäure über und zwar unter Entwicklung von 63634 Cal. pro Mol. SO_2. Durch die Einwirkung des Lichts wird sie so verändert, dass sie aus Silbernitrat Schwefelsilber fällt und Halogensilber reducirt (72). Beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 170—180° zerfällt sie in Schwefel und Schwefelsäure, wobei sekundär auch Schwefelwasserstoff entsteht; der abgeschiedene Schwefel ist blättrig-krystallinisch, im äusseren Theile unlöslich, im innern löslich (73). Auch durch den elektrischen Strom (74) und durch die Halogene (74) wird sie zersetzt.

Sie wirkt stark reducirend auf die Sauerstoffsäuren der Halogene und auf Oxyde; beim Erhitzen mit Phosphor im zugeschmolzenen Rohre auf 200° wird die schweflige Säure in Schwefelwasserstoff übergeführt (76); beim Erwärmen mit wässriger, phosphoriger Säure entsteht primär Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff und sekundär Schwefel, Wasser und Pentathionsäure (77, 78); Phosphorwasserstoff bildet Phosphorsäure, Wasser und Schwefel (79).

Nascirender Wasserstoff reducirt die schweflige Säure zu Schwefelwasserstoff (80).

Mischt man wässrige schweflige Säure mit einer salzsauren Zinnchlorürlösung, so fällt unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung braunes Schwefelzinn aus (81); ist in der Lösung ein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall vorhanden, so fällt dasselbe als Sulfid aus (82); Zinnchlorür in siedender Lösung wird durch schweflige Säure in Zinnchlorid übergeführt (88).

Auch auf manche Metalle, z. B. Zinn, Cadmium, Zink (s. hydroschweflige Säure) (84), Kupfer (85) u. a. wirkt wässrige, schweflige Säure ein; manche frisch gefällte Sulfide wie die des Mangans, Eisens, Zinks werden davon unter Bildung von thioschwefelsauren Salzen gelöst (86).

Die schweflige Säure ist zweibasisch, bildet demnach zwei Reihen von Salzen der Form $MeHSO_3$ und Me_2SO_3. Sie vermag Carbonate unter Kohlendioxyd-Entwicklung zu zersetzen, wird von allen Mineralsäuren aber ihrerseits aus ihren Verbindungen ausgetrieben. Die Neutralisationswärme fand BERTHELOT (87) zu

SO_2 (verd.) + K_2O (verd.) bei 13° . . . + 15900·2 Cal.
SO_2 „ + $\frac{1}{2}K_2O$ „ „ 13° . . . + 16600 „

Anwendung. Die grössten Mengen von Schwefeldioxyd werden zur Fabrikation von Schwefelsäure verwendet; ferner dient schweflige Säure zum Bleichen von Seide, Wolle, Federn, Badeschwämmen, Strohgeflechten u. s. w.

Worauf die bleichende Wirkung der schwefligen Säure beruht, steht noch nicht fest; einige Farbstoffe werden davon nicht oder kaum angegriffen, andere vollkommen zerstört, noch andere werden in farblose Verbindungen übergeführt und lassen sich durch geeignete Behandlung wieder erzeugen. Eine durch schweflige Säure entfärbte Rose erhält die Farbe wieder, wenn man sie in verdünnte Schwefelsäure taucht; ebenso, freilich nur vorübergehend, wenn man sie der Einwirkung von siedend heissen Wasserdämpfen aussetzt; ferner wird mitunter durch Austrocknen und Erwärmen die Farbe regenerirt, auch durch Behandeln mit Aether, Benzol, ätherischen Oelen u. s. w. (88).

Die schweflige Säure wirkt conservirend und desinficirend, deshalb werden z. B. Weinfässer, Därme etc. »geschwefelt«; ebenso auch Hopfen und comprimirte Gemüse.

Sie findet ferner Anwendung in der Zuckerindustrie zur »Nachsaturation«; zur Darstellung von »Sulfitcellulose« (89); zur Extration von Fetten und Oelen; zur Darstellung reiner schwefligsaurer Salze; zur Eisbereitung; zur Verzuckerung von Stärke (91); zum Aufschliessen kalkreicher Phosphate (92). — In Frankreich wird Schwefeldioxyd gegen Hautkrankheiten angewandt.

Die Erkennung der schwefligen Säure wird durch ihren charakteristischen Geruch leicht gemacht; sie kann ferner durch folgende Reactionen identificirt werden:

Papierstreifen, die mit Stärkekleister, dem wenig Kaliumjodat zugesetzt ist, bestrichen sind, werden durch schweflige Säure gebläut (93).

Mit Jodkaliumkleister bestrichene Papierstreifen, welche in chlorhaltiger Luft schwach gebläut sind, werden entfärbt; ebenso mit Guajactinctur bestrichene Papier, das durch Chlor schwach gebläut ist (94).

Setzt man zu ihrer Lösung das gleiche Volum Salzsäure und erhitzt mit einem Stück blanken Kupferdrahtes zum Kochen, so wird dieser bei grösserem Gehalt von schwefliger Säure schwarz, wie berusst; bei kleinem matt und glanzlos. Setzt man die Lösung zu reiner Salzsäure, in der sich schwefelfreies Zink oder Aluminium befindet, so mischt sich dem Wasserstoff Schwefelwasserstoff bei, den man in gewöhnlicher Weise identificiren kann.

Giesst man eine neutrale oder einen Ueberschuss von Natriumbicarbonat enthaltende Lösung von schwefligsaurem Alkali zu einer grösseren Menge von Zinksulfatlösung, welche mit sehr wenig Nitroprossidnatrium versetzt ist, so tritt eine rothe Färbung ein; die Reaction wird durch einen Zusatz von Ferrocyankalium verschärft.

Durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser zu einer Lösung von schwefliger Säure entsteht eine milchige Trübung von Schwefel.

Aus einer Auflösung von seleniger Säure wird rothes Selen gefällt.

Lösungen von mangansaurem oder übermangansaurem Alkali werden entfärbt.

Silbernitrat giebt einen weissen Niederschlag, der sich nicht in einem Ueberschusse der schwefligen Säure, aber in einem Ueberschuss von Alkalisulfitlösung oder von Ammoniak löst; aus beiden Lösungen wird beim Kochen metallisches Silber ausgeschieden (Unterschied von der Thioschwefelsäure und der Polythionsäure).

Sehr kleine Mengen von schwefliger Säure werden nachgewiesen, wenn man zu ihrer Lösung Salzsäure und einige Krystalle von Zinnchlorür setzt; nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit gelb bis braun; allmählich, schneller beim Erwärmen, bedecken sich die Krystalle mit einem braunen Beschlage. Die Reaction wird noch empfindlicher durch Zusatz einiger Tropfen Kupfersulfatlösung.

Die quantitative Bestimmung der Säure in wässriger Lösung oder in Salzen geschieht durch Oxydation zu Schwefelsäure und Fällen derselben mit Chlorbarium. Unlösliche, schwefligsaure Salze kocht man zuerst mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium. Die Oxydation wird so ausgeführt, dass man die verdünnte, wässrige Lösung unter Umrühren in starkes Chlor- oder Bromwasser giesst; durch Erhitzen wird dann der Ueberschuss an Chlor oder Brom verjagt, und darauf etwas Salzsäure zugegeben und mit Chlorbarium gefällt.

Maassanalytisch lässt sich die schweflige Säure am besten durch Titriren mit Jodlösung von bekanntem Wirkungswerthe bestimmen, doch kann man auch Chamäleonlösung verwenden.

In Gasgemischen kann man bei Anwesenheit anderer saurer Gase das Schwefeldioxyd durch Kalihydrat, Natronkalk etc., auch durch Borax, welcher auf Kohlendioxyd nicht wirkt, absorbiren. Blei- und Mangansuperoxyd halten sie ebenfalls zurück, zeigen aber wegen ihrer Porosität zu viel Absorptionsfähigkeit für andere Gase; deshalb muss man die mit Bleisuperoxyd gefüllte Röhre im Sandbade auf 250° erhitzen. Bei über Quecksilber abgesperrten Gasen benutzt man eine mit syrupdicker Phosphorsäure getränkte Braunsteinkugel.

Soll nur das Schwefeldioxyd in Gasgemischen allein bestimmt werden, so leitet man diese am besten durch titrirte, mit etwas Natriumcarbonat versetzte Jodlösung und titrirt dann zurück.

Unstatthaft ist es, bei Gasgemischen, die neben Schwefeldioxyd Sauerstoff enthalten, alkalische Absorptionsmittel anzuwenden und dann mit Jod zu titriren, weil sich dabei schon vorher viel Schwefelsäure bildet.

Um Schwefeldioxyd neben Schwefelwasserstoff, die in grosser Verdünnung durch indifferente Gase selbst bei Gegenwart von Wasser neben einander bestehen können, zu bestimmen, lässt man das Gasgemenge durch einen vielkugeligen, mit titrirter Jodlösung beschickten Apparat streichen, an den ein anderer, mit Natriumthiosulfat versehener Apparat zur Aufnahme sich verflüchtigenden Jods angesetzt ist und bestimmt durch Zurücktitriren den Gesammtschwefel; für 1S entsteht immer 2HJ. Ueber diesen Betrag hinaus wird die Acidität noch durch die aus der schwefligen Säure gebildete Schwefelsäure vermehrt, während aus Schwefelwasserstoff sich Schwefel abscheidet; man kann also die schweflige Säure alkalimetrisch bestimmen und findet dann aus der Differenz den Schwefelwasserstoff (LUNGE, Z. ang. Chem. 1890, pag. 573).

Thionylchlorid, Thionylchlorür, Chlorthionyl, Schwefligsäurechlorid, $SOCl_2$, wurde zuerst von PERSOZ und BLOCH (95), dann von KREMERS (96) dargestellt; die richtige Zusammensetzung wurde von SCHIFF (97) ermittelt, und eingehende Untersuchungen von CARIUS (100), WURTZ (101) und MICHAELIS (102) angestellt.

Das Thionylchlorid entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefeldioxyd, auf Sulfurylchlorid, auf Benzolsulfonsäure (98), auf schwefligsaure und thioschwefelsaure Salze, sowie auf viele schwefelhaltige, organische Substanzen wie Isäthionsäure, Aethylschwefelsäure, Sulfobenzoylchlorid (99); ferner bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf schwefelsaure Salze; von Unterchlorigsäure-Anhydrid auf Schwefelkohlenstoff, oder bei — 12° auf eine Suspension von Schwefel in Chlorschwefel; bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Alkohol oder Säurehydrate; von Schwefeldioxyd auf Schwefeltetrachlorid und durch Zersetzung von Schwefeloxytetrachlorid, $S_2Cl_4O_3$.

Darstellung. In eine mit Rückflusskühler versehene Retorte bringt man 500—600 Grm. trocknes Phosphorpentachlorid und leitet durch den Tubulus derselben trocknes Schwefeldioxyd ein. Das Pentachlorid verflüssigt sich allmählich unter Wärmeentwicklung, später unterstützt man die Reaction durch Erwärmen und häufiges Umschütteln. Sobald alles Pentachlorid verflüssigt ist, unterbricht man den Schwefeldioxydstrom und fractionirt die Flüssigkeit; so lange das Thionylchlorid Schwefeldioxyd enthält, ist es gelb gefärbt; man befreit es davon durch längeres Erhitzen am Rückflusskühler. Ausbeute 50 §. Es gelingt nur schwer, eine vollständige Trennung des Thionylchlorids von Phosphoroxychlorid zu erzielen.

2. Man bringt in ein Kölbchen 1 Mol. Monochlorschwefel, das durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz auf — 9 bis 10° abgekühlt ist, leitet eine Zeit lang trocknes Chlor ein und destillirt aus einer kleinen Retorte 2 Mol. Schwefeltrioxyd, die zweckmässig in concentrirter Schwefelsäure gelöst ist, hinzu. Nach beendeter Reaction wird fractionirt und schliesslich unter Zusatz einer geringen Menge Schwefeltrioxyd rectificirt. Ausbeute 80 § der Theorie.

Das Thionylchlorid bildet eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit von erstickendem Geruch und sehr heftiger Einwirkung auf die Respirationsorgane und namentlich die Augen. Sie siedet bei 78° unter 746 Millim. Druck (Wurtz); bei 82° (Carius), hat bei 0° das spec. Gew. 1·675 und bricht das Licht fast ebenso stark wie Schwefelkohlenstoff. Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt 40·8 Cal. (103); die Verdampfungswärme von 1 Grm. 54·45 Cal. oder pro Mol. $SOCl_2$ 6480 Cal.

Atomrefraction (104).

Die Dampfdichte (105) ist bei Temperaturen bis 154° zu 3·95 resp. 3·81 (ber. für $SOCl_2$ 4·11) gefunden worden; bei der Temperatur des siedenden Schwefels betrug sie 2·65 resp. 2·74, d. h. nur etwa $\frac{2}{3}$ der normalen, was für eine Zersetzung des Thionylchlorids in höherer Temperatur spricht; in der That erhält man beim Leiten seiner Dämpfe durch ein glühendes Rohr Chlor, Schwefeldioxyd und Monochlorschwefel.

An feuchter Luft zersetzt es sich unter Bildung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff; mit warmem Wasser zu Schwefel und Schwefelsäure; mit Schwefelwasserstoff zu Schwefel, Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff (106).

Beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid entstehen Phosphoroxychlorid, Phosphorsulfochlorid und Phosphorpentachlorid; mit Schwefel bei 180° Schwefelmonochlorid; mit Selen Schwefel- und Selenchlorür (108); mit Phosphorpentasulfid Schwefelchlorür und Phosphorpentoxyd (109), Schwefeldioxyd und Phosphorsulfochlorid und wenig Chlorschwefel (108).

Mit Schwefeldichlorid bildet es Schwefeloxychlorid, S_2OCl_4; mit Ammoniak Schwefelstickstoff, Salmiak, schwefligsaures und polythionsaures Ammonium; mit Silbernitrat Nitrosulfurylchlorid, $SO_2(NO_2)Cl$ (110); mit gepulvertem Antimon schon in der Kälte Antimonchlorid.

Es absorbirt Schwefeldioxyd und Chlor in bedeutender Menge.

Auf absoluten Alkohol wirkt das Thionylchlorid ein unter Bildung von Chlorwasserstoff und Schwefelsäureäthylester; auf Cyansilber unter Erzeugung von Thionylcyanür; mit Anilin entsteht unter heftiger Reaction dessen Chlorhydrat, Chlorschwefel und Schwefeldioxyd (111); mit Quecksilberdiphenyl: β-Chlornaphtalin und Sublimat; organische Säuren und aromatische Sulfosäuren werden unter Entbindung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd in Chloride übergeführt (105).

Auf Phenole wirkt Thionylchlorid unter Bildung von Chlorwasserstoff, Schwefeldioxyd und Dioxythiobenzolen neben harzigen, schwefel- und chlorhaltigen Körpern ein (102).

Ein dem Thionylchlorid entsprechendes Thionylbromid und Thionyljodid ist nicht bekannt.

Schwefeltrioxyd, Schwefelsäure-Anhydrid, wasserfreie Schwefelsäure, SO_3, wurde zuerst von BASILIUS-VALENTINUS dargestellt und als »philosophisches Salz« bezeichnet. Die Gewinnung aus rauchender Schwefelsäure lehrte BERNHARDT 1755 in seinen »Chymischen Versuchen und Erfahrungen«; er gab ihm den Namen »*Sal volatile olei vitrioli*«.

Das Schwefeltrioxyd entsteht neben Dioxyd bei der Verbrennung von Schwefel und namentlich von Schwefelkies (113, 114); es bildet sich bei der Einwirkung von Ozon auf Schwefeldioxyd, sowie eines Inductionsstromes auf ein Gemenge von Sauerstoff und Schwefeldioxyd (cf. dort) (115); oder, wenn man ein Gemenge von Schwefeldioxyd, Sauerstoff oder Luft über erhitztes Platin (116), Platinschwamm (117), platinirten Asbest oder über gewisse Metalloxyde wie Kupfer-, Eisen- und Chromoxyd (118) leitet; schliesslich erhält man es durch Erhitzen von Sulfaten und Bisulfaten.

Darstellung. 1. Man erhitzt rauchende Schwefelsäure in einer Retorte, welche dicht mit einer vollkommen trocknen, gut gekühlten Vorlage verbunden ist; in die Retorte bringt man zweckmässig einen langen, spiralig gewundenen Platindraht (119), dessen eines Ende den Boden berührt und dessen anderes aus der Flüssigkeit herausragt; die Vorlage wird, sobald wasserhaltige Säure kommt, gewechselt.

2. Man destillirt Vitriolöl oder englische Schwefelsäure mit Phosphorpentoxyd (120).

3. Man glüht in einer mit Lehm beschlagenen Glasretorte saures Natriumsulfat, welches man durch Erhitzen von 3 Thln. wasserfreiem Natriumsulfat mit 2 Thln. englischer Schwefelsäure bis zum ruhigen Schmelzen erhält.

4. Man glüht die Sulfate von Antimon, Wismuth, zweckmässiger Silber oder Platin.

5. Man erhitzt in einer mit Thon beschlagenen Glasretorte ein Gemenge von 1 Mol. Natriumpyrosulfat, $Na_2S_2O_7$ und 1 Mol. wasserfreiem Magnesiumsulfat und legt die Vorlage erst beim Erscheinen dicker, weisser Dämpfe vor. Der Rückstand, $MgSO_4$, Na_2SO_4, kann durch Schwefelsäure leicht wieder in das vorige Gemenge verwandelt werden (121).

6. Man erhitzt in einer mit Lehm beschlagenen Retorte schwefelsaures Eisenoxyd; dasselbe zerfällt nach der Gleichung $Fe_2(SO_4)_3 = 3SO_3 + Fe_2O_3$.

Die in grossen Mengen bei der Reinigung von Naphta durch Schwefelsäure resultirenden sauren Rückstände, welche bis 90% freie Säure enthalten, werden mit Metalloxyden, besonders Eisenoxyd, versetzt. Die beim Vermischen eintretende Reactionswärme lässt einen grossen Theil des Wassers verdampfen; nöthigenfalls muss sogar gekühlt werden, da schon bei ca. 150° die Abspaltung von Anhydrid beginnt. Der erhaltenen festen Masse können durch Behandlung mit leichten Petroleumkohlenwasserstoffen zunächst die Harze entzogen werden, doch ist ihre Entfernung nicht durchaus nothwendig, weil dieselben bei der niedrigen Zersetzungstemperatur des Eisenoxydsulfats nicht reducirend auf dasselbe einwirken. Die zerkleinerte Masse wird getrocknet und in einem Zersetzungsofen bei 300—500° erhitzt. Derselbe besitzt einen flachen Herd, welcher von einem möglichst flachen Gewölbe überspannt ist und auf dem das getrocknete Sulfat ausgebreitet wird. Die Feuergase umspülen den geschlossenen Herd und dienen noch zum Vorwärmen des Sulfates, welches sich in einer auf dem Deckel des Ofens aufgesetzten Pfanne befindet. Um die Zersetzung des Sulfates zu erleichtern, wird getrocknete Luft durch Düsen in den Zersetzungsraum eingeblasen oder eingesaugt, in Folge dessen die schweren und trägen Anhydriddämpfe leicht durch das Abzugsrohr in die Vorlagen abgeführt werden.

Man nimmt bei der Darstellung von Anhydrid aus Sulfaten bezw. Bisulfaten das Erhitzen auch im luftverdünnten Raume vor, so dass die Gase aus der Retorte stetig abgesaugt und dann in die Condensatoren gedrückt werden (123).

7. CLEMENS WINKLER (124) zeigte, dass die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff am besten durch Platinasbest dann sehr vollständig vor sich geht, wenn man dieselben im richtigen, stöchiometrischen Verhältnisse zusammenbringt. Dieses Gasgemenge stellt man

am einfachsten durch Zersetzen von Schwefelsäure durch starke Glühhitze in SO_2, H_2O, O her und entfernt das Wasser durch Abkühlen und durch einen mit 60grädiger Schwefelsäure beschickten Koksthurm. Der platinirte Asbest bewirkt schon unter Rothgluth die Vereinigung von $SO_2 + O$ zu SO_3 (125).

Auch hier saugt man vortheilhaft durch eine Pumpe das Gasgemenge aus dem Entwicklungsapparate und drückt es dann in die Contactcylinder (123).

Den platinirten Asbest bereitet man am zweckmässigten in der Weise (226), dass man weichen, lose gefilzten Asbest mit einer durch Soda alkalisch gemachten Lösung von Platinchlorid, der eine zur Reduction des Platins ausreichende Menge von Natriumformiat zugesetzt ist, durchtränkt und die gebildete, breiige Masse im Wasserbade eintrocknet. Durch Waschen mit Wasser entfernt man die Salze, ohne das niedergeschlagene Platinschwarz abzuspülen. Man kann so einen mit 80 § Platin beladenen Asbest herstellen.

Das Schwefeltrioxyd bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei langsamem Abkühlen zu langen, klaren, prismatischen Krystallen erstarrt. Dieselben schmelzen nach MARIGNAC (131) zwischen 15 bis 18°; nach VOGEL zwischen 12 und 19°; nach FISCHER zwischen 22—24°; nach BUSSY bei 25°; nach BUFF bei 29·5° (127), nach WEBER bei 14·8° (128, 129). Der Siedepunkt liegt unter normalem Druck nach MITSCHERLISCH bei 35°; nach SCHULTZ-SELLACK (132) bei 46°; nach BUFF bei 46—47°; nach FISCHER (130) bei 52—56°; nach WEBER bei 46·2°. Das specifische Gewicht ist nach MORVEAU bei 13° = 1·9546; nach BUSSY bei 20° = 1·97; nach BUFF bei 25° = 1·9086; nach WEBER bei 16° = 1·940. Der Ausdehnungscoëfficient ist viel grösser als für andere Flüssigkeiten; er ist für je 1° zwischen 25 und 45° = 0·0027; der Dampf ist farblos und bildet an der Luft dicke, weisse Nebel; seine Spannung beträgt bei 20° 0·2 Meter (132); sein specifisches Gewicht ist nach MITSCHERLISCH = 3, nach SCHULTZ-SELLAK = 2·74—2·77 (ber. für SO_3 = 2·76609) (132, 133).

Die Bildungswärme des Schwefeltrioxyds aus den Elementen beträgt nach THOMSEN (134) 103230 Cal.; aus SO_2 und O 32160 Cal.; nach BERTHELOT (135) aus SO_2 und O 34400 Cal. (für festes), 22600 Cal. (für gasförmiges). Die Verdampfungswärme beträgt 11800 Cal. (136).

Bei längerem Aufbewahren gehen die eben beschriebenen Krystalle in ein Haufwerk feiner, undurchsichtiger, asbestartiger, glänzender Nadeln über, die zähe und schwer zerschneidbar sind; sie schmelzen langsam erst oberhalb 50° und nehmen dabei die ursprüngliche Form wieder an. Während dieselben von Einigen (131, 132) für eine besondere Modification des Schwefeltrioxyds gehalten werden, wird ihre Bildung von Anderen (128, 129) durch Aufnahme von etwas Wasser erklärt.

Das Schwefeltrioxyd zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an und verbindet sich unter Zischen mit Wasser zu Schwefelsäure. Die Lösungswärme in viel Wasser beträgt nach THOMSEN 39170 Cal., nach BERTHELOT 37300 Cal. (137).

In trocknem Zustande wirkt es nicht auf Lackmus; es ist ätzend und giftig; verkohlt Holz, Papier und andere organische Stoffe. Mit Sauerstoff verbindet es sich unter dem Einfluss des elektrischen Stromes zu Sulfurylhyperoxyd; mit Schwefel zu Schwefelsesquioxyd (138). Es nimmt Schwefeldioxyd sowohl in gasförmiger (139) als flüssiger Form auf; eine Mischung gleicher Theile Trioxyds und flüssigen Dioxyds siedet bei + 5° (132).

Schwefeltrioxyd verbindet sich mit Jod in mehreren Verhältnissen (138, 140, 141), mit Tellur zu der unbeständigen Verbindung $TeSO_3$ (141, 142), mit Borsäure zu der festen, bei ca. 215° schmelzenden Verbindung $BH_3O_3, 3SO_3$ oder $B(HSO_4)_3$ (143); mit Selendioxyd zu SeO_2, SO_3 (144); mit Arsentrioxyd in verschiedenen

Verhältnissen (144, 145, 147); mit Phosphorpentoxyd zu durchsichtigen Blättchen von der Formel $P_2O_5 \cdot 3SO_3$, die sich gegen 30° zersetzen (144, 146); mit Jodsäure-Anhydrid entsteht $5J_2O_5$, SO_3 (148) und J_2O_5, $3SO_3$ (146).

Leitet man Stickstoffdioxyd über Schwefeltrioxyd, anfangs unter Kühlung, später unter gelindem Erwärmen, so entsteht eine ohne Zersetzung schmelzende, krystallinische Substanz SO_3NO_2, die bei höherer Temperatur unter Entbindung von Sauerstoff und wenig Stickstoffdioxyd in $S_2O_7(NO)_2$ (149) übergeht; die letztere Verbindung entsteht auch bei Einwirkung auf Schwefeltrioxyd (150).

Leitet man Schwefeltrioxyddämpfe in gekühlte, reine Salpetersäure, so entsteht in leicht löslichen Krystallen die Verbindung $SO_3 \cdot N_2O_5 \cdot 5H_2SO_4$; sättigt man Schwefeltrioxyd mit Königswasserdämpfen, so erhält man eine krystallinische Substanz von der Zusammensetzung $SO_3 \cdot NOCl$, die unzersetzt schmelzbar ist, durch Wasser und concentrirte Schwefelsäure aber zersetzt wird; destillirt man die Lösung in concentrirter Schwefelsäure, so geht wesentlich Chlorsulfonsäure über (151).

Mit Ammoniak verbindet sich Schwefeltrioxyd zu sulfaminsaurem Ammonium, $SO_2(NH_2)(ONH_4)$.

Es absorbirt Essigsäure- und Benzoësäuredämpfe unter Bildung von Sulfoessigsäure und Sulfobenzoësäure (152); bildet mit aromatischen Kohlenwasserstoffen Sulfosäuren; mit Schwefelsäure Pyroschwefelsäure, mit Sulfaten Pyrosulfate (153); mit Salzsäure Chlorsulfonsäure und wird durch manche Metallchloride, Fluoride und Nitrate absorbirt (154).

Leitet man die Dämpfe des Schwefeltrioxyds durch ein glühendes Rohr, so zerfällt es in 2 Vol. Schwefeldioxyd und 1 Vol. Sauerstoff; dagegen wird es durch den elektrischen Strom nicht zersetzt, weil es ein Nichtleiter der Elektricität ist (155); bei der Elektrolyse einer Lösung in Schwefelsäure scheidet sich am positiven Pol Sauerstoff, am negativen Pol Schwefel, der die Lösung blau färbt, aus (158).

Bei der Einwirkung von Brom- und Jodwasserstoff entstehen unter Abscheidung der Halogene Schwefelsäure und Schwefeldioxyd; durch Schwefelwasserstoff wird unter Abscheidung von Schwefel Schwefelsäure gebildet.

Phosphor entzündet sich in Schwefeltrioxyddämpfen und scheidet Schwefel ab; Phosphorwasserstoff bildet Schwefeldioxyd und amorphen Phosphor (157, 158); Phosphortrichlorid unter heftiger Reaction Schwefeldioxyd und Phosphoroxychlorid (159, 160); Phosphorpentachlorid und viele andere Chloride erzeugen Pyrosulfurylchlorid; Bortrichlorid bildet bei 120° Sulfurylchlorid (163).

Eisen und Zink erzeugen in der Rothgluth Schwefelmetall und Eisenoxyduloxyd resp. Zinkoxyd (161); Quecksilber in der Wärme Schwefeldioxyd und schwefelsaures Quecksilberoxyd. Manche Sulfide wie die des Kaliums, Bleis, Antimons etc. bilden Schwefeldioxyd und Sulfate (192).

Beim Erhitzen mit Perchloräthylen, C_2Cl_4, auf 150° entsteht Schwefeldioxyd und Perchloracetaldehyd, C_2Cl_4O; mit Hexachlorkohlenstoff, C_2Cl_6, Pyrosulfurylchlorid und Perchloracetaldehyd (163); mit Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4, auf 50—60° wird Pyrosulfurylchlorid und Phosgen gebildet.

Schwefelsäure, H_2SO_4. Schon GEBER im 8. Jahrh. spricht von dem *spiritus*, welcher sich durch starke Hitze aus dem Alaun austreiben lasse und auflösende Kraft habe; in der Mitte des 13. Jahrh. weisen VINCENTIUS VON BEAUVAIS in seinem »*speculum naturale*« und ALBERTUS MAGNUS in seiner Schrift »*compositum de compositis*« auf den »*spiritus vitreoli romani*« hin; aber erst aus dem

15. Jahrh. stammt die erste klare Mittheilung über die Darstellung der Schwefelsäure. In seiner »Offenbarung der verborgenen Handgriffe« giebt BASILIUS VALENTINUS folgende Vorschrift: »Nimm ein Theil Kieselsteine, und des calcinirten Vitriols (d. i. Eisenvitriol) zwei Theile, reibe es zusammen, thue es in einen Waldenburger irdenen Krug, welcher die Geister wohl hält und nicht durchdringen lässt, oder in eine beschlagene, gläserne Retorte, lege eine grosse Vorlage dafür, lass das Feuer gemachsam angehen, wohl verlutirt, erstlich einen ganzen Tag und Nacht, und wieder einen Tag und Nacht, so werden erstlich graue Spiritus kommen, und nach grosser Vermehrung des Feuers etliche rothe Tropfen mitunter, so halte das Feuer so lange mit Gewalt, bis die Spiritus und rothe Tropfen alle herübergestiegen sind; wenn das geschehen, so thue das Uebergestiegene in einen Glaskolben, setze es wohlvermacht ins *Balneum Mariae* und rectificire es gar gelinde, so geht das Phlegma davon und bleibet ein schwarzroth Vitriolöl am Boden.« Aus seinem »Triumphwagen des Antimonii« erfahren wir, dass BASILIUS auch die durch Verbrennen des Schwefels mit Salpeter darzustellende Säure, das »*oleum sulphuris*«, kannte.

Diese Säuren waren für die Alchemisten von besonderer Wichtigkeit, weil viele darin das *sulphur* oder den *mercurius philosophorum*, ja sogar beides zu haben glaubten.

Die Identität des »*oleum vitrioli*« und des »*oleum sulphuris*« behauptete zuerst LIBAVIUS in seiner 1595 erschienenen »*Alchymia*«. Später — 1664 — wurde sie auch von BOYLE in seinen »*considerations and experiments touching the origin of qualities and forms*« und von KUNKEL 1677 in den »Chymischen Anmerkungen von denen *Principiis chymicis*« behauptet.

Während BASILIUS VALENTINUS den Kupfervitriol dem Eisenvitriol zur Bereitung der Schwefelsäure vorgezogen hatte, machte 1675 LEMERY in dem »*Cours de chymie*« richtig darauf aufmerksam, dass nur der Eisenvitriol eine reine, der Kupfervitriol dagegen eine Säure von erstickendem Geruch liefere. Die fabrikmässige Bereitung der Schwefelsäure aus Eisenvitriol beschrieb zuerst 1755 J. C. BERNHARDT in seinen »chymischen Versuchen und Erfahrungen«.

Die Darstellung der Schwefelsäure aus Schwefel war längere Zeit hindurch in Vergessenheit gerathen; LEFÉVRE und LÉMERY nach einen, CORNELIUS DREBBEL nach anderen Angaben brachten sie wieder in Erinnerung und ein Dr. WARD gründete auf diese Methode in Richmond bei London die erste Schwefelsäure-Fabrik. Es wurde in ein Glasgefäss von ca. 100 Liter Inhalt etwas Wasser gegossen, dann ein Topf von Steingut hineingestellt und darin in einem eisernen Löffel ein Gemisch von Schwefel und Salpeter verbrannt, unter guter Bedeckung des Gefässes, um ein Entweichen von Dämpfen zu verhindern. Es sank dadurch der Preis pro Kgrm. Schwefelsäure von 32 Frcs. auf 6 Frcs. 1746 ersetzten ROEBUCK und GARBETT die Glasgefässe durch Bleikästen von 6—10 Fuss im Quadrat; die so bereitete Säure kam als »englische Schwefelsäure« nach dem Continente. 1774 wurden durch HOLKER zu Rouen die Bleikammern eingeführt. In Deutschland scheint zu Ringkuhl bei Kassel die erste Bleikammer angelegt zu sein, der 1820 eine andere zu Potschappel im Plauen'schen Grunde folgte. Der Preis der Säure betrug damals in England 40 Cents, in Deutschland 20 Groschen für das Kilogramm.

1774 ersetzte LAFOLLIE das Wasser durch Wasserdampf und 1813 richtete CHAPTAL (?) in der chemischen Fabrik zu Nanterre bei Paris einen continuirlichen Betrieb dadurch ein, dass er das Gemisch von Schwefel und Salpeter

ausserhalb der Bleikammer verbrannte. Dadurch wurde die Ausbeute, welche bis dahin pro 100 Thle. Schwefel 150 Thle. Schwefelsäure betragen hatte, wesentlich erhöht.

Später wurde der Schwefel für sich verbrannt und dem Schwefeldioxyd Dämpfe von Salpetersäure, salpetriger Säure oder von Stickoxyd zugeführt oder dasselbe nach GAY-LUSSAC's Vorschlage mit flüssiger Salpetersäure, die über Terrassen von Steinzeug vertheilt war, zusammengebracht.

Die Zusammensetzung der Schwefelsäure wurde von LAVOISIER ermittelt; die erste Theorie der Bildung aus Schwefeldioxyd und Salpetersäure gaben 1806 CLEMENT und DESORMES (164).

In Folge ihrer grossen Verwandtschaft zu allen basischen Verbindungen findet sich die Schwefelsäure nur ausnahmsweise frei in der Natur; in grössten Mengen aber ist sie in Form von Sulfaten wie Gyps, Anhydrid, Schwerspath etc. verbreitet.

In freiem Zustande ist sie in einigen Wässern vulcanischen Ursprungs und in Flüssen, welche durch jene Quellen gespeist werden, gefunden worden. Nach BOUSSIGNAULT enthält das Wasser des Rio Vinagre oder Pasambio, der von dem Vulcan Purace in den Cordilleren herkommt, 0·111 $\frac{0}{0}$ freie Schwefelsäure (SO_3) neben 0·091 $\frac{0}{0}$ freier Salzsäure, so dass der Fluss täglich ca. 38000 Kgrm. von beiden Säuren ins Meer führt. Eine von DEGENFELDT aufgefundene Quelle am Parama de Ruiz, einem Vulcan in Neu-Granada, enthält 0·5181 $\frac{0}{0}$ freie Schwefelsäure neben 0·085 $\frac{0}{0}$ freier Salzsäure. Weitere Fundorte sind bei Byrontown im Staate Tennessee, im See des erloschenen Vulcans Mount Indian auf Java; bei Aix in Savoyen; in einer Grotte des Berges Zocolino in Italien, in der Gegend von Siena; im Schlamme der Vulcane von Guatemala und San Salvador; im Meerwasser bei Santorin, in den heissen Quellen in der Nähe der Schwefellager von Krisank in Island; am Golf von Mexiko, nicht weit von der Mündung des Neches-Flusses und in andern Orten Louisianas (165).

Auch im Thierreich kommt freie Schwefelsäure vor und zwar in den Speicheldrüsen einiger Mollusken, besonders viel — 2·47 $\frac{0}{0}$ — in denen von *Dolium galea* (166).

Die Ursache der Entstehung der Schwefelsäure vulcanischen Ursprungs ist vorzugsweise wohl auf Oxydationen von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff, sowie von Schwefelkies und andern Schwefelerzen zurückzuführen; BOUSSIGNAULT sieht sie in der Zersetzung glühender Sulfate durch Salzsäure, die ihrerseits durch die Einwirkung von Chloriden und Wasserdampf auf trachytische Silicate entsteht.

Schwefelsäure entsteht, wenn Schwefelblumen längere Zeit dem Einfluss der Luft ausgesetzt sind (167); beim Einleiten von Schwefeldämpfen in Wasser oder beim Erhitzen von Schwefel mit Wasser auf 200°; durch Oxydation von Schwefel mittelst Chlor, unterchloriger Säure, Salpetersäure, Königswasser, Kaliumchlorat und Salpetersäure; bei der Einwirkung verschiedener Metallsalze auf Schwefel (168); bei der Elektrolyse von Wasser unter Anwendnng von mit Schwefelstückchen verbundenen Platinelektroden; sie scheidet sich am + Pol ab (169); bei der Einwirkung von Wärme (170), Licht (171) und des elektrischen Stromes (172), sowie oxydirender Agentien wie Chlor, Brom, Jod, unterchloriger Säure, Wasserstoffsuperoxyd, Salpetersäure, Stickoxyde und mancher Metallsalze auf schweflige Säure; beim Leiten feuchten Schwefeldioxyds und Luft über schwach glühenden Platindraht oder über Platinschwamm (173), oder durch eine glühende, mit Glasstücken gefüllte Röhre (174) oder über rothglühenden, thonigen Sand

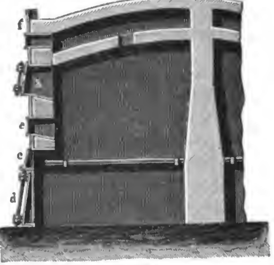
(175); durch Oxydation von Schwefelwasserstoff (176) und Polythionsäuren; bei der Elektrolyse von Sulfaten, der Verbrennung von Leuchtgas (177), sowie bei der Einwirkung von Wasser auf Schwefeltrioxyd, Sulfurylchlorid, Chlorsulfosäure etc.

Fabrikation der Schwefelsäure: Fabrikmässig wird die Schwefelsäure zum allergrössten Theile durch Oxydation von Schwefeldioxyd mittelst Luft, Wasser und Salpetergasen hergestellt. Nur geringe Mengen werden auf anderem Wege gewonnen.

Das Schwefeldioxyd gewinnt man durch Verbrennen von sicilianischem Rohschwefel, durch Rösten von Schwefelkies, von Blenden, aus Gasreinigungsschwefel und aus Schwefelwasserstoff (s. d.). Rohschwefel verwendet man in Europa fast nur, wenn man eisen- und arsenfreie Säure herstellen will; im Allgemeinen gewinnt man das Schwefeldioxyd aus Erzen, namentlich den kupferhaltigen Schwefelkiesen von Süd-Spanien und Portugal, dann auch aus kupferfreiem Schwefelkies und aus Zinkblende. Je nachdem man Rohschwefel verbrennt oder Erze röstet, ist die Anlage zur Erzeugung des Schwefeldioxyds verschieden. Im ersteren Falle kann man sich eines Systems gusseiserner, mit aufstehendem Rande versehener Platten bedienen, die von Gewölben überspannt und vorn mit einer auf- und abgleitenden Arbeitsthür, hinten mit einem Abzugsrohr für die Gase versehen sind. Die Platten liegen hohl und werden durch einen sie umspülenden Luftstrom vor Ueberheizung, die Sublimation von Schwefel zur Folge haben würde, geschützt; die Verbrennungsluft tritt durch die Arbeitsthür ein. Jede Platte ist etwa 2·4 Meter lang und 1·2 Meter breit und kann alle 4 Stunden ca. mit 50 Kgrm. Schwefel beschickt werden. Die Beschickung der einzelnen Platten erfolgt in solchen Zeitintervallen, dass bei ununterbrochenem Betriebe ein ziemlich gleichmässiger Gasstrom erzielt wird.

Weit bequemer sind die continuirlichen Schwefelöfen; dieselben enthalten nur eine Platte von 2·7 Meter Länge, 1·8 Meter Breite und 0·3 Meter hohem Rande und sind stets mit geschmolzenem Schwefel gefüllt, der ihnen von aussen durch einen bis auf den Boden reichenden Trichter zugeführt wird. An einem Ende tritt Luft ein, am andern Ende treten die Verbrennungsgase in mit frischer Luft gespeiste Zickzack-Canäle, in denen mitgerissener Schwefeldampf noch zur Verbrennung gelangt, aus (Blair).

Man hat die Schwefelöfen auch so construirt, dass ihre Hitze zur Concentration der Schwefelsäure verwerthet wird, und selbst dann die Gase noch zum Betriebe eines Gloverthurmes verwendet werden können.

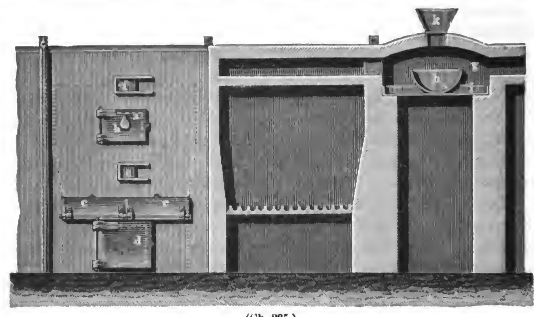


(Ch. 284.)

Die Schwefelkiese werden zerkleinert und gesiebt, die wallnuss- bis eigrossen Stücke werden in »Stück-Kiesöfen«, der »Schliech«, das Erzklein, in »Fein-Kiesöfen« geröstet.

Die ersteren (Fig. 284 u. 285) sind senkrecht aufsteigende oder nach oben etwas erweiterte Schächte von 1·2—1·5 Meter inwendiger Breite, 1·35—1·8 Meter Tiefe (von vorn nach hinten) und 1·25—1·65 Meter Höhe vom Boden bis zum Widerlager des Deckgewölbes. Etwa 0·5 Meter über dem Boden liegen die schmiedeeisernen, um ihre Horizontalachse drehbaren Roste, 0·5—0·7 Meter darüber die

Beschickungsthür *b* mit dem Schauloch *a*. Die Thüren *d* schliessen den Aschenfall und die Thüren *c c* den Schlitz, durch welchen die drehbaren Enden der Roststäbe nach vorn heraussehen, ab. *e* ist eine Thür zum Aufbrechen von Versetzungen, *f* Zugang zum Zugcanal. Stets ist eine ganze Reihe von Kiesöfen



(Ch. 285)

zusammengebaut, oft zwei solcher mit den Rückseiten aneinander stossend; sie sind mit einem gemeinschaftlichen Gascanale überdeckt, der z. Thl. schon als Flugstaubkammer dient und dessen Decke öfters von Abdampf-Pfannen für Schwefelsäure gebildet wird.

Wo zur Entwicklung der nöthigen Salpetersäure direkt Salpeter und Schwefelsäure verwendet werden, findet sich am Ende der ganzen Reihe noch eine Kammer *g* dazu.

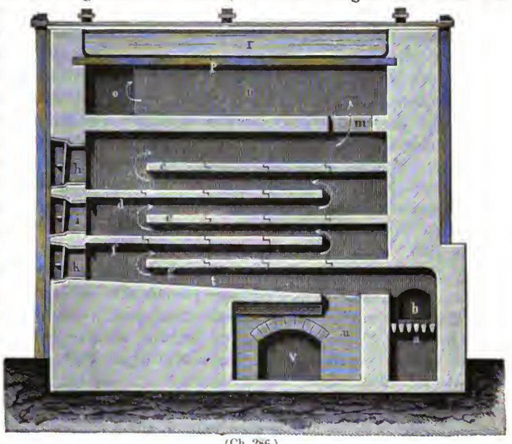
Pro Quadratmeter Rostfläche kann man in 24 Stunden bei reicherem Kies 150—200 Kgrm., bei ärmerem mehr verbrennen.

Ist die Menge des Schliechs nicht bedeutend, so kann er an den Seitenwänden und der Hinterwand der Stück-Kiesöfen mit verbrannt werden. Bei grösseren Mengen formte man ihn früher oft mit Thon zu »Klütten«, was sich nur schlecht bewährt hat; weit besser mahlt man ihn auf eisernen Kollermühlen mit Wasser fein, lässt den Brei, der durch Bildung von basischem Ferrisultat fest zusammengekittet wird, in 12 Millim. dicken Schichten eintrocknen und zerbricht den harten Kuchen in Stücke, die man dann wie Stück-Kies behandelt.

Um Feinkies zu verbrennen, dienen jetzt meistens die Etagenöfen von Malétra (Fig. 286). Dieselben bestehen aus 6—8 Platten *c*, *d*, *e*, *f*, *g* von feuerfestem Thon, welche abwechselnd an den gegenüberstehenden Seiten Oeffnungen zum Durchstreichen der Gase lassen, denen immer einer Arbeitsthür *h*, *i*, *k* entspricht. Nachdem der Ofen ins Glühen gebracht ist, wird eine dünne Schicht Erzklein auf die oberste Etage *c* gebracht, von dieser allmählich auf die unteren herabgezogen und schliesslich, ganz abgeröstet, durch *u* und *v* unten entfernt; die Luft macht den umgekehrten Weg, tritt durch *v* ein, passirt den abgerösteten Kies auf *t* u. s. w., um als »Röstgas« durch *m* in die Canäle *n* und durch *o* in die Flugstaub-Kammer zu gelangen; auf der eisernen Decke *p* des Staubcanals stehen Säureabdampf-Pfannen *r*. 32—35 Kgrm. Erzklein können bis auf 1 bis 1·5 % Schwefel täglich pro Quadratmeter abgeröstet werden.

Mechanische Röstöfen sind wenig in Gebrauch (178).

Das Abrösten von Zinkblende muss wegen der nöthigen Wärmezufuhr von aussen in Muffelöfen vorgenommen werden, um die Röstgase nicht mit den Feuergasen zu vermischen. Die neuen von LIEBIG und EICHHORN (179) verbesserten Muffelöfen bestehen aus 3 Reihen langer, niedriger Chamottemuffeln, in welchen die Blende langsam von oben nach unten heruntergearbeitet wird, während Feuergase, die Muffeln umspülend, entgegengesetzt von unten nach oben ziehen. Die Abbrände werden vor dem Herausziehen mit Salzsäure und Bleipapier auf Schwefelgehalt geprüft; sie müssen zur Zinkgewinnung schwefelfrei sein.



(Ch. 286.)

Auch durch Verbrennen von Schwefelwasserstoff, der aus Leblancsoda-Rückständen in grossen Mengen gewonnen wird (s. Schwefelwasserstoff), wird Schwefeldioxyd zur Schwefelsäure-Bereitung gewonnen.

Die Umwandlung des Schwefeldioxyds in Schwefelsäure geschieht durch atmosphärischen Sauerstoff und Wasser mittelst der Oxyde des Stickstoffs in Bleikammern durch den Kammerprocess. Die Bleikammern sind aus vor dem Knallgasgebläse zusammengeschmolzenen Bleiplatten zusammengesetzt; man errichtet Kammern von 5—10 Meter Breite und eben solcher Höhe und bis zu 100 Meter Länge, die durch Holz- oder seltener Eisengerüste gestützt werden; sie stehen in gewisser Höhe auf Pfeilern von Holz, Eisen oder Stein, damit man ein Leck leicht entdecken kann. Mitunter bestehen der Boden und die Seitenwände nicht aus einem einzigen Stück, sondern der Boden hat einen aufwärts gebogenen Rand und die Seitenwände hängen frei in dem Boden, etwa wie eine Glasglocke über einem Teller; der Abschluss der Kammer wird dann durch die Schwefelsäure bewirkt, welche den Boden bedeckt.

Die Bleikammern sind mit Einrichtungen versehen zur Ein- und Ausführung der Gase, event. zur Einführung von Salpetersäure, von Wasser als Dampf oder Staub, zur Beobachtung des Processes durch Thermometer, Tropfgläser, Glasfenster u. s. w. Die Säure sammelt sich auf dem Boden und wird durch Heber continuirlich oder zeitweise abgelassen.

Um nach Möglichkeit alles Schwefeldioxyd in Schwefelsäure umzuwandeln, ist, selbst bei grossem Ueberschuss von Sauerstoff und von Stickoxyden, der

unbedingt nothwendig ist, ein bedeutender Raum nöthig; man rechnet für jedes in 24 Stunden verbrannte Kgrm. Schwefel 1—1·5 Cbm.; diesen Raum zu vermindern, natürlich ohne die Fabrikation herabzusetzen, hat man verschiedentlich versucht; wenig Erfolg hat in dieser Beziehung RICHTER's Injector (179) zur künstlichen Mischung der Gase gehabt; LUNGE hat »Plattenthürme« eingeschaltet (180), um ein gründliches Durchmischen durch ein Anprallen der Gase und fein vertheilten Dämpfe an feste Flächen zu bewirken, während das zur Berieselung der Thürme dienende Wasser z. Thl. in Reaction tritt, z. Thl. durch Verdampfung eine zu grosse Temperatur-Erhöhung verhindert. Die »Plattenthürme« bestehen aus einem System übereinander liegender, durchlochter Thonplatten, die von einem Mantel umgeben sind. Von unten treten die Gase resp. Dämpfe ein, während von oben Wasser oder verdünnte Schwefelsäure herabrieselt, je nachdem die Thürme zum Ersatz der hinteren Bleikammern oder des Gay-Lussac bestimmt sind.

Ein anderes Verfahren geht dahin, hinter die grossen, ersten Kammern eine Reihe durch enge Röhren mit einander verbundener, kleiner Kästen hinter einander einzuschalten und so die Gastheilchen beim Uebertritt von einem zum andern in innige Berührung zu bringen bezw. zu mischen. In Petrowitz (Oesterreich) und Gent (Belgien) sind aus diesem Grunde die Bleikammern in Gasometerform errichtet (181).

Die praktischen Erfolge dieser Neuerungen sind abzuwarten.

Nur kleine Betriebe arbeiten mit einer Kammer; meist sind mehrere, 3—5, zu einem Systeme vereinigt.

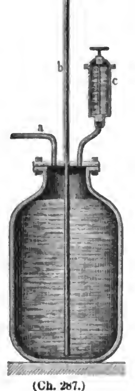
Der Vorgang der Erzeugung der »Kammersäure« spielt sich in folgender Weise ab: Man regulirt den Luftzutritt zu den Pyritöfen so, dass die Röstgase 7—8 % Schwefeldioxyd und 6—7 % Sauerstoff enthalten; den Gehalt an Schwefeldioxyd ermittelt man in der Regel durch die REICH'sche Probe, d. h. man saugt das Gas durch eine bestimmte Menge Jodlösung und misst das zur Entfärbung nöthige Gasquantum; neuerdings wendet man wohl auch nach LUNGE's Vorschlag mit Phenolphtaleïn gefärbte Natronlauge, welche gleichzeitig auch Schwefeltrioxyd, das den Gasen stets beigemengt ist, anzeigt.

In manchen Betrieben passiren die heissen Röstgase nun zunächst eine an die Pyritöfen angebaute Kammer, die mit Chilisalpeter und Schwefelsäure beschickt ist und nehmen die Salpetersäure mit sich. So treten sie durch Flugstaubcanäle, in denen sich Arsentrioxyd, auch Selen- und Thallium-Verbindungen absetzen, mit einer Temperatur von etwa 300° (bei Zinkblende weniger) in den »Gloverthurm«. Das ist ein Thurm aus starkem Blei, mit einem dicken Futter aus trocken zusammengestellten, säurefesten Steinen versehen und mit Kieseln, Thonscherben und anderem säurefesten Material gefüllt, über welches von oben, gleichförmig vertheilt, »Nitrose«, Nitrosylschwefelsäure, $HSO_4(NO)$, und die gleiche Menge oder mehr gewöhnliche Kammersäure von 50—52° B. und event. Salpetersäure langsam herabrieselt. Diesem Strome entgegen steigen von unten die heissen Röstgase auf; bei der Begegnung wird die »Nitrose« durch das Schwefeldioxyd nach der Gleichung:

$$2HSO_4(NO) + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$$

zerlegt; durch die Hitze im unteren Theile des Thurmes wird die herabfliessende Säure concentrirt, so dass sie, die mit einer Temperatur von 110—130° den Thurm verlässt, nach dem Erkalten 60—62° B. zeigt, und gleichzeitig wird das auf-

steigende, mit Wasserdampf geschwängerte Gasgemenge abgekühlt. Dasselbe, aus Schwefeldioxyd, Stickoxyden, Salpetersäure und Wasser bestehend, tritt nunmehr in die erste Bleikammer, wo in Folge der chemischen Reactionen die Temperatur anfangs steigt, bald aber in Folge der Ausstrahlung durch die Kammerwände wieder sinkt, um so mehr, als die Intensität der chemischen Reactionen zurücktritt; in der zweiten Hälfte der ersten Kammer sinkt die Schwefelsäure-Bildung auf einen sehr geringen Betrag herab, um beim Eintritt der Gase in die zweite Kammer wieder aufzuleben (182); aus der zweiten Kammer treten die Gase in die dritte u. s. f.; durch verschiedene Vorrichtungen wird das zur Bildung der Schwefelsäure nöthige Wasser direkt in die Kammer gebracht. Aus der letzten Kammer treten die rothen, in dünner Schicht gelben, viel Stickoxyde enthaltenden Gase unten in den »Gay-Lussac«. Das ist ein runder oder eckiger, 10—20 Meter hoher Thurm aus Blei von 1—2 Meter Durchmesser, welcher mit Stücken von sehr hartem Coaks oder zweckmässiger mit Steinmaterial (wie der Gloverthurm) gefüllt ist; oberhalb desselben befindet sich ein Behälter mit Schwefelsäure von 60—62° B., welche durch eine selbstthätige Vertheilungs-Vorrichtung in ganz gleichmässiger Vertheilung über die Füllung des Thurmes herabrieselt. Ihr entgegen strömen die Gase aus der letzten Bleikammer; die herabfliessende Schwefelsäure absorbirt resp. verbindet sich mit den Stickoxyden und fliesst als »Nitrose« ab, während farblose Gase den Thurm oben verlassen. Die Nitrose wird auf den Gloverthurm gedrückt und tritt hier in den Kreislauf der Fabrikation ein.



(Ch. 287.)

Das Pumpen der Schwefelsäure auf den Gay-Lussac und der Nitrose auf den Gloverthurm geschieht durch comprimirte Luft aus gusseisernen Druck-Kesseln, die nach dem Princip der Spritzflasche eingerichtet sind und aus nebenstehender Figur ohne weitere Erläuterung klar werden (Fig. 287).

Der Gay-Lussac dient bei genügender Höhe als Zugkamin für das ganze Kammersystem; event. muss man ihn mit einem Schornstein in Verbindung setzen.

Bei der Regulirung des Kammerprocesses hat man Folgendes zu beachten: Die Temperatur soll an denselben Stellen des Systems möglichst gleichmässig sein, anfangs 60—70°, später etwa 50°, schliesslich 40° und weniger.

Die Farbe der Gase soll in den hinteren Kammern immer mehr zunehmend roth, in dünnen Schichten gelb sein, am stärksten gerade vor Eintritt in den Gay-Lussac. Wenn die Kammern blass werden, so fehlt es an Salpeter, dann sinkt die Temperatur auch stark.

Weiter soll die aus den »Säuretischen« abtropfende Säure die richtige Stärke, anfangs 57—59° B., zuletzt nur 50° B. zeigen; die Bodensäure ist oft schwächer, soll aber auch in der letzten Kammer nie unter 45° B. gehen. Man lässt meist alle Säure in die erste Kammer fliessen, aus der sie in einer Stärke von 50 bis 52° B. abgezogen wird.

Von grösster Wichtigkeit ist natürlich die Regulirung des Zuges, da von diesem die richtige Sauerstoff-Zufuhr abhängt; man lässt sie am besten durch ein automatisches Ventil (183) bewerkstelligen.

Endlich muss auch die mehr als genügende Menge Wasser in geeigneter,

möglichst ſein vertheilter Form in die Kammern gelangen; sonst bilden sich Bleikammer-Krystalle« (Nitrosylschwefelsäure).

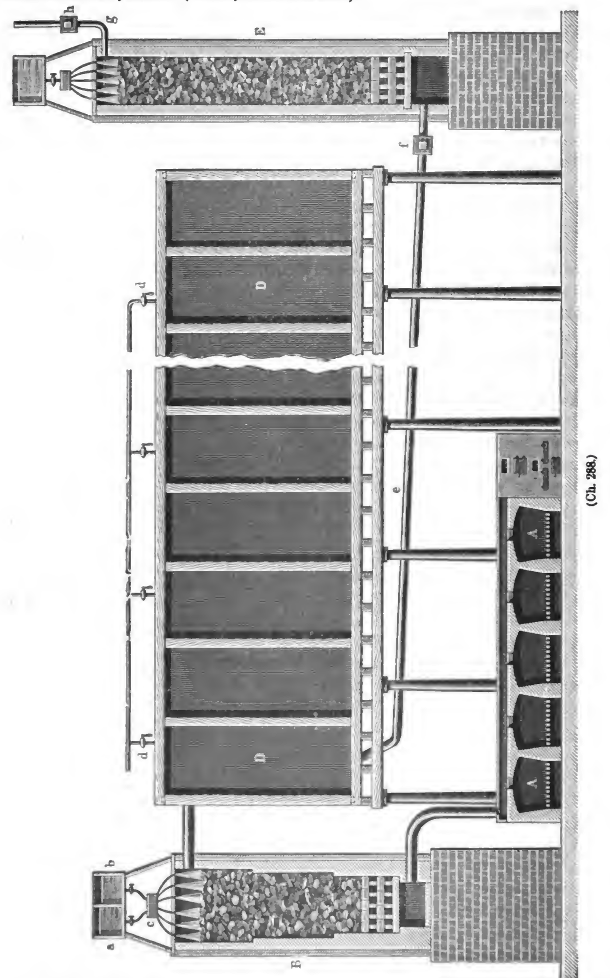


Fig. 288 zeigt die wesentlichsten Theile einer Schwefelsäure-Fabrik. *A* sind die Pyritöfen, *B* ist der Gloverthurm, *D* sind Bleiklammern, *E* ist der Gay-Lussac-

thurm. Das Rohr *e* führt die Nitrose zum Glover, während die von der Schwefelsäure nicht aufgenommenen Gase durch *g* entweichen.

Häufig stehen der Glover und der Gay-Lussac neben einander vor der ersten Bleikammer; dann werden dem letzteren die aus der letzten Kammer entweichenden Salpetergase durch eine Rohrleitung zugeführt.

Theorie des Bleikammerprocesses.

Clément und Desormes (184) studirten zuerst im Jahre 1806 den Vorgang in den Bleikammern; sie nahmen an, dass das Schwefeldioxyd durch den Sauerstoff der Luft vermittelst des Stickoxyds in »Bleikammer-Krystalle« (Nitrosyl-Schwefelsäure) übergeführt wird und diese durch Wasser zu Schwefelsäure werden. Davy stellte die Bleikammer-Krystalle 1812 rein dar, nahm sie als wesentliches Zwischenprodukt des Processes der Schwefelsäurebildung an und zeigte, dass zum Gelingen desselben unbedingt Wasser erforderlich sei. Dieser Ansicht schlossen sich in der Folge viele Chemiker an (185). Berzelius trat ihr entgegen; er nahm an, dass das Stickoxyd bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit salpetrige Säure bilde, welche das Schwefeldioxyd direkt zu Schwefelsäure oxydire, so dass die Bildung der Bleikammer-Krystalle nur sekundär und ohne besonderen Einfluss auf die Bildung der Schwefelsäure sei.

Diese letztere Ansicht theilte auch Peligot (186); er sah in der Salpetersäure den Erzeuger der Schwefelsäure aus Schwefeldioxyd; seine Anschauung geht aus folgenden Gleichungen hervor:

$$\text{I.}\quad SO_2 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + N_2O_4,$$
$$\text{II.}\quad 2N_2O_4 + H_2O = N_2O_3 + 2HNO_3,$$
$$\text{III.}\quad 3N_2O_3 + H_2O = 4NO + 2HNO_3,$$
$$\text{IV.}\quad 2NO + O_2 = N_2O_4.$$

Nach Weber (187) wird indessen eine Salpetersäure von der Verdünnung, wie sie nach Péligot in den Bleikammern vorhanden sein müsste (höchstens 2%) durch Schwefeldioxyd erst bei 80° und darüber zersetzt, so dass sie bei der Temperatur der Kammern gar nicht zur Wirkung kommen kann. Weber erläutert daher den Bleikammerprocess durch folgende Gleichungen:

$$1.\quad SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO,$$
$$2.\quad 2NO + O = N_2O_3.$$

Vielfach wird die Untersalpetersäure als wirksames Agens angenommen, man erhält so folgende Formeln:

$$1.\quad 2SO_2 + N_2O_4 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + 2NO,$$
$$2.\quad 2NO + O_2 = N_2O_4.$$

Lunge (188) verwirft jede Erklärung des Bleikammerprocesses, welche die Bildung des Stickoxyds und der Untersalpetersäure als nothwendiges Zwischenglied annimmt. Nach ihm ist im normal verlaufenden Processe das einzig wirksame Stickoxyd die salpetrige Säure oder deren Anhydrid; in Berührung mit Schwefeldioxyd und Sauerstoff geht diese sofort in Nitrosylschwefelsäure über, die thatsächlich massenhaft als Nebel auftritt, aber durch den vorhandenen Ueberschuss von Wasserdunst stets sehr bald in Schwefelsäure und (regenerirte) salpetrige Säure übergeht:

$$\text{I.}\quad 2SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2SO_2(OH)(ONO),$$
$$\text{II.}\quad 2SO_2(OH)(ONO) + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3.$$

Untersalpetersäure tritt nach Lunge nur unter abnormen Umständen auf, nämlich bei zu reichlicher Zufuhr von Salpetersäure und auch dann nur in dem

hintersten Theile der Kammer, wo der Bildungsprocess der Schwefelsäure bereits zu Ende ist.

Stickoxyd kommt auch bei normalem Betriebe stets in den Kammern vor, aber nur im Anfange des Kammersystems, wo durch den Ueberschuss von Schwefeldioxyd und Wasser und durch die hohe Temperatur alle Bedingungen zur »Denitrirung« der Nitrosyl-Schwefelsäure nach folgender Reaction gegeben sind:

$$2SO_2(OH)(ONO) + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO;$$

dieses sekundär gebildete Stickoxyd verbindet sich z. Thl. mit Sauerstoff und schwefliger Säure zu Nitrosylschwefelsäure:

$$2NO + 2SO_2 + 3O + H_2O = 2SO_2(OH)(ONO),$$

z. Thl. mit Sauerstoff und Wasser zu Salpetersäure, welche mit schwefliger Säure gleichfalls Nitrosylschwefelsäure bildet:

$$\text{I. } 2NO + 3O + H_2O = 2HNO_3,$$
$$\text{II. } 2HNO_3 + 2SO_2 = 2SO_2(OH)(ONO).$$

Eine ganz eigenartige Theorie des Bleikammerprocesses hat RASCHIG (189) aufgestellt; nach ihm bilden schweflige Säure, salpetrige Säure und Wasser ohne Sauerstoff Schwefelsäure; in erster Phase der Reaction entsteht (die nicht isolirte, vielleicht auch nicht existirende) Dihydroxylaminsulfosäure:

$$HNO_2 + H - SO_2 - OH + H_2O = N\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}(OH)_2\\SO_2\cdot OH\end{smallmatrix} + H_2O.$$

Diese zerfällt durch Ueberschuss von salpetriger Säure unter Bildung von Schwefelsäure und Stickoxyd:

$$N\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}(OH)_2\\SO_2\cdot OH\end{smallmatrix} + HNO_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2H_2O + 2NO,$$

das mit Sauerstoff und Wasser wieder salpetrige Säure giebt:

$$2NO + O + 3H_2O = 2HNO_2 + 2H_2O.$$

Bei Mangel an salpetriger Säure zerfällt die Hydroxylaminsulfosäure in Schwefelsäure, Stickoxydul und Wasser:

$$N\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}(OH)_2\\SO_2\cdot OH\end{smallmatrix} = N_2O + 2H_2SO_4 + H_2O \text{ (190, 191).}$$

Die Bildung von Stickoxydul und event. Reduction bis zum Stickstoff (192, 193, 194) und Ammoniak ist eine der Ursachen des Verlustes an Salpeter; weitere Verluste können entstehen durch Entweichen von Stickoxyd bei Mangel an Sauerstoff oder zu grosser Verdünnung der Gase, durch Entweichen von salpetriger Säure oder Untersalpetersäure im ungenügend absorbirenden Gay-Lussac, sowie durch Verlust von in der Kammersäure gelöster Nitrose bei Mangel an Wasser (195, 196). Die Menge des letzteren muss so bemessen sein, dass auf 1 Mol. H_2SO_4 mindestens $2\frac{1}{2}$, besser aber $3-3\frac{1}{2}$ Mol. H_2O vorhanden sind.

Eine dynamische Theorie des Schwefelsäureprocesses auf mathematischer Grundlage ist von HUSTER (197) aufgestellt worden.

Ueber die Art der Bewegung der Gase in den Bleikammern spricht ABRAHAM (198).

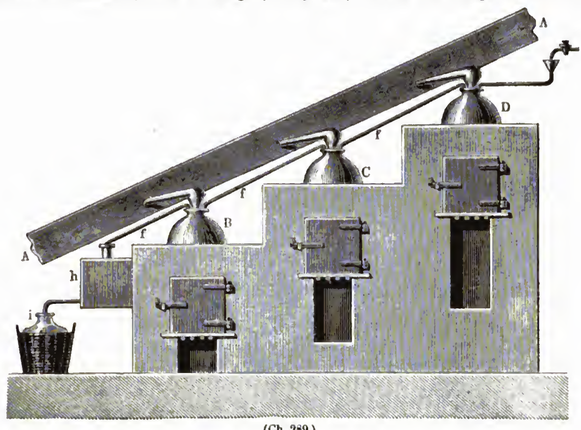
Ferner siehe (199, 200).

Die Ausbeute an Schwefelsäure aus dem verbrannten Schwefel sollte der Theorie nach 306·25 Thle. H_2SO_4 auf 100 Thle. Schwefel betragen. In der Praxis kommt man bei Rohschwefel auf 290—300 Thle., bei Pyrit auf 270—280 Thle. (berechnet auf 100 Thle. Schwefel im rohen Pyrit).

Die Schwefelsäure verlässt die Bleikammern als »Kammersäure« mit 50—52°, höchstens 55° B. und wird zunächst in Bleipfannen bis auf 60—62° B. concentrirt.

Säure von dieser Stärke fliesst auch aus dem Gloverthurm ab; dieselbe ist darin aber eisen- und thonerdehaltig geworden und deshalb nicht für alle Zwecke zu brauchen; namentlich kann sie auch nicht in Platingefässen weiter eingedampft werden, da sich dabei Sulfatkrusten bilden würden.

Die weitere Concentration auf 66° findet in Glas- oder Platingefässen statt. Die ersteren werden in England viel verwendet. Es sind sorgfältig gekühlte Retorten oder flaschenförmige Ballons aus Bleiglas von 1 Meter Höhe und 0·56 Meter Durchmesser mit ohne Dichtung aufgesetztem Glashelm; stets sind mehrere zu einem System vereinigt (s. Fig. 289), deren Ableitungsröhren in eine



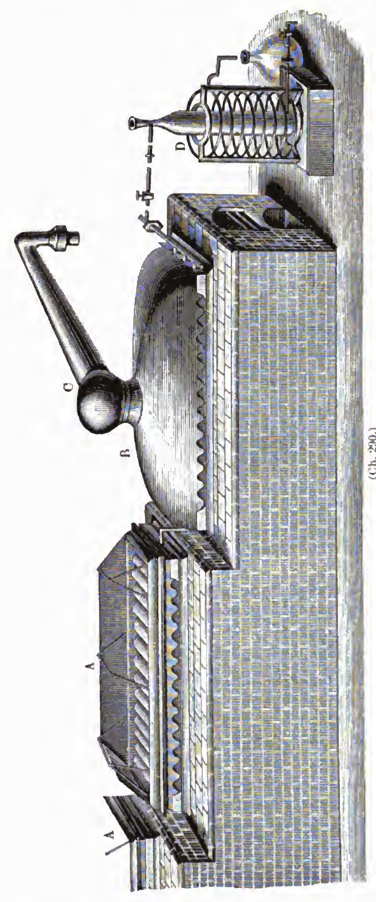
(Ch. 289.)

gemeinsame, bleierne Vorlage münden. Das Haus, in welchem die Concentration vorgenommen wird, muss sehr heiss gehalten werden, um eine Abkühlung der oberen Theile der Glasgefässe, die noch durch eine Kappe von Steingut geschützt sind, zu verhüten. Das Erwärmen der Retorte geschieht auf Sandbädern am besten durch Gas; jede Retorte liefert bei 175 Liter Inhalt in 12 Stunden 160—175 Kgrm. concentrirte (201) Säure. Dieselbe wird mittelst eines Hebers entfernt, und diese mit stark vorgewärmter Säure wieder gefüllt (202). Man soll diese Retorten nicht länger als 6 Wochen gehen lassen und dann auswechseln, ob sie äusserlich beschädigt sind oder nicht.

Gut bewährt hat sich das continuirliche Verfahren von Gridley, bei dem vier terrassenförmig aufgestellte Retorten zusammenwirken, von denen die oberste stets mit Säure von 60° gespeist wird, während die unterste 66grädige abgiebt.

Aehnlich wie in den Glasretorten gestaltet sich die Concentration in den Platingefässen; dieselben sind stets so eingemauert, dass ihr Boden frei über dem Feuer schwebt; sie bestehen entweder ganz oder nur in ihrem unteren Theile aus Platin. Fig. 290 zeigt einen ganz aus Platin bestehenden Apparat von Johnson, Matthey & Co. in London. Die Kammersäure fliesst in die Platinpfannen *A A*, welche einen wellenförmig gefurchten Boden haben, um eine möglichst grosse Oberfläche herzustellen und, wenn sie hier auf 78—80§ con-

centrirt ist, in den Platinkessel *B*, dessen Boden ebenso gefurcht ist, wie der der Pfannen. Die vollständig concentrirte Säure fliesst dann, nachdem sie den Kühlappart *D* passirt, in die Glasballons.



(Ch. 290.)

Fig. 291 zeigt einen neueren continuirlichen Concentrationsapparat v. HERAEUS.

Bei dem Apparate von FAURE und KESSLER ist nur der Boden aus Platin; er besteht aus einer Platinschale, über welcher sich eine Bleiglocke mit doppelten Wänden, zwischen denen Kühlwasser cirkulirt, befindet; die condensirte, an den Wänden niederfliessende, schwache Säure läuft in eine die Schale umgebende Rinne, während die nicht verdichteten Wasserdämpfe in die Bleikammern geführt werden.

Bei der Concentration in Platingefässen nimmt die Säure stets etwas Platin auf, um so mehr, je mehr salpetrige Säure sie enthält und je stärker sie ist. Man befreit sie daher vor dem Einfüllen in die Platingefässe von dem Reste der Stickstoffsäuren entweder durch Einleiten von Schwefeldioxyd (s. o.) oder durch Ammoniumsulfat (0·1—0·5§) — wodurch die Stickstoffsauerstoff-Verbindungen in Wasser, Schwefelsäure und Stickstoff zerlegt werden (203) — oder durch Erhitzen mit etwas Papier, Zucker (204), Oxalsäure (205).

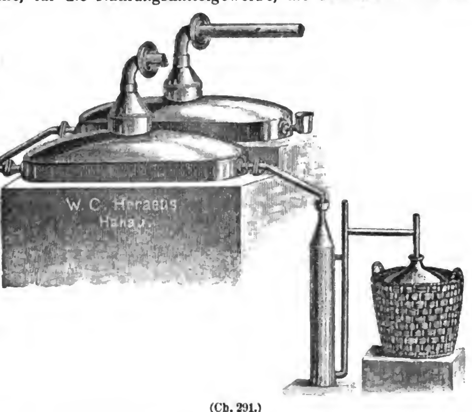
Zur Concentration von 64° B. an kann man auch gusseiserne Apparate anwenden; verdünntere Säuren greifen dieselbe zu stark an.

Auch Abdampfen in Porzellanschalen in terrassenförmiger Anordnung ist vorgeschlagen worden; Versuche, die Concentration im luftverdünnten Raume vorzunehmen, haben sich nicht bewährt.

Ueber 98·5§ kann man die Schwefelsäure durch Erhitzen nicht concentriren, weil dann die überdestillirende Säure dieselbe Stärke hat, wie die zurückbleibende; andererseits verliert das reine Monohydrat H_2SO_4, beim Erhitzen etwas Anhydrid, und man erhält eine Säure von dem constanten Gehalte von 98·5§.

Reines Monohydrat kann man entweder durch Ausfrieren 96—97 proc. Säure oder durch entsprechenden Zusatz von rauchender zu gewöhnlicher, concentrirter Schwefelsäure erhalten.

Für viele Zwecke, für die Nahrungsmittelgewerbe, die Fabrikation von Ammoniumsulfat, für Färberei und Zeugdruck etc. muss die Schwefelsäure namentlich frei von Arsen sein; das erreicht man am einfachsten durch Anwendung arsenfreier Rohmaterialien, wie des sicilianischen Rohschwefels, des Pyrits von Sain-Bel bei Lyon u. s. w. Wo man aber, wie in Oker, Freiberg etc., genöthigt ist, arsenhaltige Kiese zu rösten, leitet man das Schwefeldioxyd zunächst durch sehr lange Flugstaubcanäle und behandelt die Schwefelsäure in einer Concentration von 47—50° B. mit Schwefelwasserstoff. Das geschieht in Bleithürmen, in denen an zahlreichen, mit der Spitze nach oben gekehrten Bleirinnen die Schwefelsäure langsam herabtropft, während von unten der Schwefelwasserstoff aufsteigt. Das Schwefelarsen wird dann durch groben Quarzsand abfiltrirt.



(Ch. 291.)

Zur Reinigung der Schwefelsäure von Arsen im kleinen Maassstabe sind eine Menge von Methoden angegeben; ausser als Schwefelarsen, wird es danach häufig als Chlorarsen entfernt und zwar durch Kochen der Säure mit Salzsäure (206), event. nach vorherigem Erhitzen mit Papier, Zucker oder dergl. (207), mit Kochsalz (205), Chlorbarium (208), Chlorblei (209) u. s. f. Weiter s. (210).

Die Schwefelsäure des Handels, die rohe Schwefelsäure, kann naturgemäss eine Reihe von Verunreinigungen enthalten, die entweder aus den Rohmaterialien stammen oder während der Darstellung hineingekommen sind. Es ist gegebenen Falles vorzugsweise Rücksicht zu nehmen auf Bleisulfat, das beim Verdünnen der Säure mit Wasser sich abscheidet, Oxyde des Stickstoffs und Arsenoxyde; ferner kommen vor Schwefeldioxyd, Salpetersäure, Salzsäure, Flusssäure, Selen, Eisenoxyd, Thonerde, Kupferoxyd, Kalk, Magnesia, Alkalien, Titan, Zink, Zinn und Quecksilber.

Das Schwefelsäuremonohydrat, H_2SO_4, ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·854 bei 0°; 1·842 bei 12°; 1·834 bei 24° (211); 1·8396 bei 15° (212); 1·8372 bei 15° (213); 1·8384 bei 15° (214); 1·8371 bei 15° (215).

Bei niedriger Temperatur erstarrt sie zu Krystallen, welche bei + 10·5° schmelzen; sie zeigen oft das Phänomen der Ueberschmelzung und krystallisiren dann plötzlich beim Hineinbringen eines Krystalles Monohydrat; das Festwerden wird durch eine kleine Menge Schwefeltrioxyd befördert. Eine geringe Menge Wasser erniedrigt den Erstarrungspunkt auf 0°.

Die Säure raucht etwas an der Luft, deutlich beim Erwärmen auf 30—40° in Folge der Abgabe von Anhydrid; sie beginnt bei 290° zu sieden, wobei ein

Gemenge von etwas wasserhaltiger Säure, Anhydrid und Wasser übergeht; bei 338° bleibt der Siedepunkt constant; bei der Destillation zerfällt die Schwefelsäure in Anhydrid und Wasser; dementsprechend fanden DEVILLE und TROOST bei 440° die Dampfdichte 1·74 (ber. für ein Gemenge gleicher Volumina Wasser und Schwefeltrioxyd = 1·6931) (216, 217).

Die Bildungswärme aus den Elementen (H_2, O_4, S) beträgt nach THOMSEN (218) pro Mol. 192910 Cal., nach BERTHELOT (219) 193000 Cal.; aus Anhydrid und Wasser 21320 Cal. Die Bildungswärme von verdünnter Säure aus den Elementen (S, O_4, H_2aq) ist = 210760 Cal.

Die Schmelzwärme der festen Schwefelsäure ist = 860 Cal. (219).

Die latente Verdampfungswärme beträgt für 1 Grm. 297 bis 342 Cal. (220).

Die Wärmecapacität und Molecularwärme der Schwefelsäure ist von L. PFAUNDLER (221) für verschiedene Temperaturintervalle bestimmt:

Temperaturintervall von 22° bis	Wärme-capacität	Molekular-wärme	Temperaturintervall von 22° bis	Wärme-capacität	Molekular-wärme
80°	0·355	34·790	130°	0·362	35·476
90°	0·356	34·888	140°	0·364	35·672
100°	0·358	35·084	150°	0·365	35·770
110°	0·359	35·182	160°	0·367	35·966
120°	0·360	35·280	170°	0·370	36·260

C. MARIGNAC (222) hat die Wärmecapacität und Molekularwärme für Schwefelsäure von verschiedener Concentration bestimmt; bedeutet *n* die Anzahl der Wassermoleküle auf 1 Mol. Schwefelsäurehydrat, so ergiebt sich:

n	Wärmecapacität zwischen 16 und 20°	Molekularwärme	
		beobachtet	berechnet
0	0·3315	32·5	—
5	0·5764	108·4	108·4
10	0·7212	200·5	205·5
15	0·7919	291·4	290·2
25	0·8537	468	468
50	0·9155	914	914
100	0·9545	1812	1812
200	0 9747	3604	3610
400	0·9878	7209	7207

Die neben der beobachteten angeführte berechnete Molekularwärme ergiebt sich nach der Formel:

$$C = 18n + 8·58 + \frac{334·8}{n} - \frac{2882}{n^2} + \frac{7262}{n^3}.$$

Das Refractionsäquivalent der Schwefelsäure ist nach GLADSTONE = 32·45 (223).

VAN DER WILLIGEN (224) hat die Brechungsindices und das Dispersionsvermögen der Mischungen von Schwefelsäure und Wasser bestimmt; der Brechungsindex wächst mit dem Schwefelsäuregehalt und das Spectrum wächst mit ihm. Es besteht aber für beide ein Maximum, welches mit dem Maximum des Schwefelsäuregehaltes nicht zusammenfällt; das Maximum des Brechungsindex entspricht nahezu dem Schwefelsäurehydrat, $H_2SO_4 + H_2O$, das der Breite des Spectrums einem Procentgehalte von 81·41 H_2SO_4.

Mit Wasser mischt sich die Schwefelsäure in allen Verhältnissen unter bedeutender Wärmeentwicklung und Contraction und zwar werden bei 1600 Mol.

Wasser pro Mol. H_2SO_4 17850 Cal. entwickelt (224); die bei verschiedenen Mengen von Wasser entwickelten Wärmemengen sind von einer Reihe von Forschern (225) bestimmt; THOMSEN giebt folgende Zahlen:

1 Mol. Schwefelsäure (H_2SO_4) entwickelt mit α Mol. Wasser:

α	gefunden	berechnet	α	gefunden	berechnet
1	6272 Cal.	6288 Cal.	99	16850 Cal.	17828 Cal.
2	9364 „	9320 „	199	17056 „	17828 „
3	11108 „	11104 „	399	17804 „	17912 „
5	13082 „	13112 „	799	17632 „	17980 „
9	14940 „	14910 „	1599	17848 „	17980 „
19	16248 „	16388 „	∞	—	17994 „
49	16676 „	17336 „			

Die »berechneten« Zahlen leiten sich ab von der Formel

$$R_\alpha = \frac{\alpha}{\alpha + 1 \cdot 8615} \cdot 17994,$$

worin R_α die bei einer Anzahl von α Mol. Wasser entwickelte Wärmemenge bedeutet. Aus der Tabelle geht hervor, dass das erste Molekül Wasser etwa ein Drittel und die zwei ersten die Hälfte der überhaupt zu entwickelnden Wärmemenge entwickeln.

Bringt man concentrirte Schwefelsäure mit Eis oder Schnee zusammen, so tritt rasches Schmelzen ein; dabei wird Wärme latent; bei der unmittelbar darauf eintretenden Vereinigung der Säure mit Wasser wird aber Wärme frei; es hängt nun von dem Verhältniss der Säure zum Schnee oder Eis ab, ob die latente Wärme die freiwerdende überwiegt oder umgekehrt. Mischt man rasch ein Theil Säure mit vier Theilen gestossenem Eis, so sinkt das Thermometer auf — 20°, nimmt man aber auf 4 Thle. Säure 1 Thl. Eis, so steigt das Thermometer bis nahe an + 100°. Nach BERTHELOT (227) absorbirt 1 Mol. Schwefelsäure beim Mischen mit 18 Mol. festem Wasser 8050 Cal. und erzeugt vom Ausgangspunkt 0° eine Temperatur von — 23·7°.

Die Ausdehnung von Schwefelsäure verschiedener Concentration bei verschiedenen Temperaturen hat MARIGNAC (222) bestimmt. In folgender Tabelle bedeutet n die Anzahl der Wassermoleküle auf 1 Mol. H_2SO_4; D die Dichte, δ den Ausdehnungscoëfficienten und t die Temperatur:

n	D	D bei 20°	δ	δ bei 20°
0	$1{\cdot}85289 - 0{\cdot}0010654\,t + 0{\cdot}00000132\,t^2$	1·83211	$0{\cdot}0005758 - 0{\cdot}000000864\,t$	0·0005585
5	$1{\cdot}42987 - 0{\cdot}0008201\,t + 0{\cdot}000000739\,t^2$	1·41317	$0{\cdot}0005726 - 0{\cdot}000000330\,t$	0·0005660
10	$1{\cdot}27575 - 0{\cdot}0007479\,t + 0{\cdot}000000491\,t^2$	1·26099	$0{\cdot}0005858 - 0{\cdot}000000067\,t$	0·0005845
15	$1{\cdot}20381 - 0{\cdot}0006771\,t + 0{\cdot}000000162\,t^2$	1·19033	$0{\cdot}0005618 + 0{\cdot}000000397\,t$	0·0005697
25	$1{\cdot}13370 - 0{\cdot}0005254\,t - 0{\cdot}000000691\,t^2$	1·12292	$0{\cdot}0004625 + 0{\cdot}000001752\,t$	0·0004975
50	$1{\cdot}07163 - 0{\cdot}0003034\,t - 0{\cdot}000002636\,t^2$	1·06451	$0{\cdot}0002835 + 0{\cdot}000005160\,t$	0·0003867
100	$1{\cdot}03721 - 0{\cdot}0001521\,t - 0{\cdot}000004191\,t^2$	1·03251	$0{\cdot}0001450 + 0{\cdot}000008286\,t$	0·0003107
200	$1{\cdot}01919 - 0{\cdot}0000640\,t - 0{\cdot}000004983\,t^2$	1·01592	$0{\cdot}0000629 + 0{\cdot}000009866\,t$	0·0002602
400	$1{\cdot}01001 - 0{\cdot}0000380\,t - 0{\cdot}000004912\,t^2$	1·00728	$0{\cdot}0000333 + 0{\cdot}000010030\,t$	0·000239

Das specifische Gewicht wässriger Lösungen von Schwefelsäure ist von vielen Forschern (228) bestimmt; die Resultate weichen z. Thl. stark von einander ab. Hier seien die neuesten Bestimmungen von LUNGE und ISLER (229) wiedergegeben (s. u. 230):

Spec. Gew. bei 15°/4° (luftl. Raum)	Grad BAUMÉ	Grad TWADDELL	100 Gew.-Thle. entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kgrm. bei chemisch reiner Säure			
			% SO_3	% H_2SO_4	% 60 gräd. Säure	% 50 gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 grädige Säure	50 grädige Säure
1·000	0	0	0·07	0·09	0·12	0·14	0·001	0·001	0·001	0·001
1·005	0·7	1	0·68	0·83	1·06	1·33	0·007	0·008	0·011	0·013
1·010	1·4	2	1·28	1·57	2·01	2·51	0·013	0·016	0·020	0·025
1·015	2·1	3	1·88	2·30	2·95	3·68	0·019	0·023	0·030	0·037
1·020	2·7	4	2·47	3·03	3·88	4·85	0·025	0·031	0·040	0·050
1·025	3·4	5	3·07	3·76	4·82	6·02	0·032	0·039	0·049	0·062
1·030	4·1	6	3·67	4·49	5·78	7·18	0·038	0·046	0·059	0·074
1·035	4·7	7	4·27	5·23	6·73	8·37	0·044	0·054	0·070	0·087
1·040	5·4	8	4·87	5·96	7·64	9·54	0·051	0·062	0·079	0·099
1·045	6·0	9	5·45	6·67	8·55	10·67	0·057	0·071	0·089	0·112
1·050	6·7	10	6·02	7·37	9·44	11·79	0·063	0·077	0·099	0·124
1·055	7·4	11	6·59	8·07	10·34	12·91	0·070	0·085	0·109	0·136
1·060	8·0	12	7·16	8·77	11·24	14·03	0·076	0·093	0·119	0·149
1·065	8·7	13	7·73	9·47	12·14	15·15	0·082	0·102	0·129	0·161
1·070	9·4	14	8·32	10·19	13·05	16·30	0·089	0·109	0·140	0·174
1·075	10·0	15	8·90	10·90	13·96	17·44	0·096	0·117	0·150	0·188
1·080	10·6	16	9·47	11·60	14·87	18·56	0·103	0·125	0·161	0·201
1·085	11·2	17	10·04	12·30	15·76	19·68	0·109	0·133	0·171	0·213
1·090	11·9	18	10·60	12·99	16·65	20·78	0·116	0·142	0·181	0·227
1·095	12·4	19	11·16	13·67	17·52	21·87	0·122	0·150	0·192	0·240
1·100	13·0	20	11·71	14·35	18·39	22·96	0·129	0·158	0·202	0·253
1·105	13·6	21	12·27	15·03	19·26	24·05	0·136	0·166	0·212	0·265
1·110	14·2	22	12·82	15·71	20·13	25·14	0·143	0·175	0·223	0·279
1·115	14·9	23	13·36	16·36	20·96	26·18	0·149	0·183	0·234	0·292
1·120	15·4	24	13·89	17·01	21·80	27·22	0·156	0·191	0·245	0·305
1·125	16·0	25	14·42	17·66	22·63	28·26	0·162	0·199	0·255	0·318
1·130	16·5	26	14·95	18·31	23·47	29·30	0·169	0·207	0·265	0·331
1·135	17·1	27	15·48	18·96	24·29	30·34	0·176	0·215	0·276	0·344
1·140	17·7	28	16·01	19·61	25·13	31·38	0·183	0·223	0·287	0·358
1·145	18·3	29	16·54	20·26	25·96	32·42	0·189	0·231	0·297	0·371
1·150	18·8	30	17·07	20·91	26·79	33·46	0·196	0·239	0·308	0·385
1·155	19·3	31	17·59	21·55	27·61	34·48	0·203	0·248	0·319	0·398
1·160	19·8	32	18·11	22·19	28·43	35·50	0·210	0·257	0·330	0·412
1·165	20·3	33	18·64	22 83	29·25	36·53	0·217	0·266	0·341	0·426
1·170	20·9	34	19·16	23·47	30·07	37·55	0·224	0·275	0·352	0·439
1·175	21·4	35	19·69	24·12	30·90	38·59	0·231	0·283	0·363	0·453
1·180	22·0	36	20·21	24·76	31·73	39·62	0·238	0·292	0·374	0·467
1·185	22·5	37	20·73	25·40	32·55	40·64	0·246	0·301	0·386	0·481
1·190	23·0	38	21·26	26·04	33·37	41·66	0·253	0·310	0·397	0·496
1·195	23·5	39	21·78	26·68	34·19	42·69	0·260	0·319	0·409	0·511
1·200	24·0	40	22·30	27·32	35·01	43·71	0·268	0·328	0·420	0·525
1·205	24·5	41	22·82	27·95	35·83	44·72	0·275	0·337	0·432	0·539
1·210	25·0	42	23·33	28·58	36·66	45·73	0·282	0·346	0·444	0·553
1·215	25·5	43	23·84	29·21	37·45	46·74	0·290	0·355	0·455	0·568
1·220	26·0	44	24·36	29·84	38·23	47·74	0·297	0·364	0·466	0·583
1·225	26 4	45	24·88	30·48	39·05	48·77	0·305	0·373	0·478	0·598
1·230	26·9	46	25·39	31·11	39·86	49·78	0·312	0·382	0·490	0·612
1·235	27·4	47	25·88	31·70	40·61	50·72	0·320	0·391	0·502	0·626

Spec. Gew. bei 15°/4° (luftl. Raum)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gew.-Thle. entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kgrm. bei chemisch reiner Säure			
			% SO_3	% H_2SO_4	% 60 gräd. Säure	% 50 gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 grädige Säure	50 grädige Säure
1·240	27·9	48	26·35	32·28	41·37	51·65	0·327	0·400	0·513	0·640
1·245	28·4	49	26·83	32·86	42·11	52·58	0·334	0·409	0·524	0·655
1·250	28·8	50	27·29	33·43	42·84	53·49	0·341	0·418	0·535	0·669
1·255	29·3	51	27·76	34·00	43·57	54·40	0·348	0·426	0·547	0·583
1·260	29·7	52	28·22	34·57	44·30	55·31	0·356	0·435	0·558	0·697
1·265	30·2	53	28·69	35·14	45·03	56·22	0·363	0·444	0·570	0·711
1·270	30·6	54	29·15	35·71	45·76	57·14	0·370	0·454	0·581	0·725
1·275	31·1	55	29·62	36·29	46·50	58·06	0·377	0·462	0·593	0·740
1·280	31·5	56	30·10	36·87	47·24	58·99	0·385	0·472	0·605	0·755
1·285	32·0	57	30·57	37·45	47·99	59·92	0·393	0·481	0·617	0·770
1·290	32·4	58	31·04	38·03	48·73	60·85	0·400	0·490	0·629	0·785
1·295	32·8	59	31·52	38·61	49·47	61·78	0·408	0·500	0·641	0·800
1·300	33·3	60	31·99	39·19	50·21	62·70	0·416	0·510	0·653	0·815
1·305	33·7	61	32·46	39·77	50·96	63·63	0·424	0·519	0·665	0·830
1·310	34·2	62	32·94	40·35	51·71	64·56	0·432	0·529	0·677	0·845
1·315	34·6	63	33·41	40·93	52·45	65·45	0·439	0·538	0·689	0·860
1·320	35·0	64	33·88	41·50	53·18	66·40	0·447	0·548	0·702	0·876
1·325	35·4	65	34·35	42·08	53·92	67·33	0·455	0·557	0·714	0·892
1·330	35·8	66	34·80	42·66	54·67	68·26	0·462	0·567	0·727	0·908
1·335	36·2	67	35·27	43·20	55·36	69·12	0·471	0·577	0·739	0·923
1·340	36·6	68	35·71	43·74	56·05	69·98	0·479	0·586	0·751	0·938
1·345	37·0	69	36·14	44·28	56·74	70·85	0·486	0·596	0·763	0·953
1·350	37·4	70	36·58	44·82	57·43	71·71	0·494	0·605	0·775	0·968
1·355	37·8	71	37·02	45·37	58·11	72·56	0·502	0·614	0·787	0·983
1·360	38·2	72	37·45	45·88	58·79	73·41	0·509	0·624	0·800	0·998
1·365	38·6	73	37·89	46·41	59·48	74·26	0·517	0·633	0·812	1·014
1·370	39·0	74	38·32	46·94	60·15	75·10	0·525	0·643	0·824	1·029
1·375	39·4	75	38·75	47·47	60·83	75·95	0·533	0·653	0·836	1·044
1·380	39·8	76	39·18	48·00	61·51	76·80	0·541	0·662	0·849	1·060
1·385	40·1	77	39·62	48·53	62·19	77·65	0·549	0·672	0·861	1·075
1·390	40·5	78	40·05	49·06	62·87	78·50	0·557	0·682	0·873	1·091
1·395	40·8	79	40·48	49·59	63·55	79·34	0·564	0·692	0·886	1·107
1·400	41·2	80	40·91	50·11	64·21	80·18	0·573	0·702	0·899	1·123
1·405	41·6	81	41·33	50·63	64·88	81·01	0·581	0·711	0·912	1·138
1·410	42·0	82	41·76	51·15	65·55	81·86	0·589	0·721	0·924	1·154
1·415	42·3	83	42·17	51·66	66·21	82·66	0·597	0·730	0·937	1·170
1·420	42·7	84	42·57	52·15	66·82	83·44	0·604	0·740	0·949	1·185
1·425	43·1	85	42·96	52·63	67·44	84·21	0·612	0·750	0·961	1·200
1·430	43·4	86	43·36	53·11	68·06	84·98	0·620	0·759	0·973	1·215
1·435	43·8	87	43·75	53·59	68·68	85·74	0·628	0·769	0·986	1·230
1·440	44·1	88	44·14	54·07	69·29	86·51	0·636	0·779	0·998	1·246
1·445	44·4	89	44·53	54·55	69·90	87·28	0·643	0·789	1·010	1·261
1·450	44·8	90	44·92	55·03	70·52	88·05	0·651	0·798	1·023	1·277
1·455	45·1	91	45·31	55·50	71·12	88·80	0·659	0·808	1·035	1·292
1·460	45·4	92	45·69	55·97	71·72	89·55	0·667	0·811	1·047	1·307
1·465	45·8	93	46·07	56·43	72·31	90·29	0·675	0·827	1·059	1·323
1·470	46·1	94	46·45	56·90	72·91	91·04	0·683	0·837	1·072	1·338
1·475	46·4	95	46·83	57·37	73·51	91·79	0·691	0·846	1·084	1·354

Spec. Gew. bei 15°/4° (luftl. Raum)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gew.-Thle. entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kgrm. bei chemisch reiner Säure			
			% SO_3	% H_2SO_4	% 60 gräd. Säure	% 50 gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60grädige Säure	50grädige Säure
1·480	46·8	96	47·21	57·83	74·10	92·53	0·699	0·856	1·097	1·370
1·485	47·1	97	47·57	58·28	74·68	93·25	0·707	0·865	1·109	1·385
1·490	47·4	98	47·95	58·74	75·27	93·98	0·715	0·876	1·122	1·400
1·495	47·8	99	48·34	59·22	75·88	94·75	0·723	0·885	1·134	1·417
1·500	48·1	100	48·73	59·70	76·50	95·52	0·731	0·896	1·147	1·433
1·505	48·4	101	49·12	60·18	77·12	96·29	0·739	0·906	1·160	1·449
1·510	48·7	102	49·51	60·65	77·72	97·04	0·748	0·916	1·174	1·465
1·515	49·0	103	49·89	61·12	78·32	97·79	0·756	0·926	1·187	1·481
1·520	49·4	104	50·28	61·59	78·93	98·54	0·764	0·936	1·199	1·498
1·525	49·7	105	50·66	62·06	79·52	99·30	0·773	0·946	1·213	1·514
1·530	50·0	106	51·04	62·53	80·13	100·05	0·781	0·957	1·226	1·531
1·535	50·3	107	51·43	63·00	80·73	100·80	0·789	0·967	1·239	1·547
1·540	50·6	108	51·78	63·43	81·28	101·49	0·797	0·977	1·252	1·563
1·545	50·9	109	52·12	63·85	81·81	102·16	0·805	0·987	1·264	1·579
1·550	51·2	110	52·46	64·26	82·34	102·82	0·813	0·996	1·276	1·593
1·555	51·5	111	52·79	64·67	82·87	103·47	0·821	1·006	1·289	1·609
1·560	51·8	112	53·12	65·08	83·39	104·13	0·829	1·015	1·301	1·624
1·565	52·1	113	53·46	65·49	83·92	104·78	0·837	1·025	1·313	1·640
1·570	52·4	114	53·80	65·90	84·44	105·44	0·845	1·035	1·325	1·655
1·575	52·7	115	54·13	66·30	84·95	106·08	0·853	1·044	1·338	1·671
1·580	53·0	116	54·46	66·71	85·48	106·73	0·861	1·054	1·351	1·686
1·585	53·3	117	54·80	67·13	86·03	107·41	0·869	1·064	1·364	1·702
1·590	53·6	118	55·18	67·59	86·62	108·14	0·877	1·075	1·377	1·719
1·595	53·9	119	55·55	68·05	87·20	108·88	0·886	1·085	1·391	1·737
1·600	54·1	120	55·93	68·51	87·79	109·62	0·895	1·096	1·405	1·754
1·605	54·4	121	56·30	68·97	88·38	110·35	0·904	1·107	1·419	1·772
1·610	54·7	122	56·68	69·43	88·97	111·09	0·913	1·118	1·432	1·789
1·615	55·0	123	57·05	69·89	89·56	111·82	0·921	1·128	1·446	1·806
1·620	55·2	124	57·40	70·32	90·11	112·51	0·930	1·139	1·460	1·823
1·625	55·5	125	57·75	70·74	90·65	113·18	0·938	1·150	1·473	1·840
1·630	55·8	126	58·09	71·16	91·19	113·86	0·947	1·160	1·486	1·857
1·635	56·0	127	58·43	71·57	91·71	114·51	0·955	1·170	1·499	1·873
1·640	56·3	128	58·77	71·99	92·25	115·18	0·964	1·181	1·513	1·889
1·645	56·6	129	59·10	72·40	92·77	115·84	0·972	1·192	1·526	1·905
1·650	56·9	130	59·45	72·82	93·29	116·51	0·981	1·202	1·540	1·922
1·655	57·1	131	59·78	73·23	93·81	117·17	0·989	1·212	1·553	1·939
1·660	57·4	132	60·11	73·64	94·36	117·82	0·998	1·222	1·566	1·956
1·665	57·6	133	60·46	74·07	94·92	118·51	1·007	1·233	1·580	1·973
1·670	57·9	134	60·82	74·51	95·48	119·22	1·016	1·244	1·595	1·991
1·675	58·2	135	61·20	74·97	96·07	119·95	1·025	1·256	1·609	2·009
1·680	58·4	136	61·57	75·42	96·65	120·67	1·034	1·267	1·623	2·027
1·685	58·7	137	61·93	75·86	97·21	121·38	1·043	1·278	1·638	2·046
1·690	58·9	138	62·29	76·30	97·77	122·08	1·053	1·289	1·652	2·064
1·695	59·2	139	62·64	76·73	98·32	122·77	1·062	1·301	1·667	2·082
1·700	59·5	140	63·00	77·17	98·89	123·47	1·071	1·312	1·681	2·100
1·705	59·7	141	63·35	77·60	99·44	124·16	1·080	1·323	1·696	2·117
1·710	60·0	142	63·70	78·04	100·00	124·86	1·089	1·334	1·710	2·136
1·715	60·2	143	64·07	78·48	100·56	125·57	1·099	1·346	1·725	2·154
1·720	60·4	144	64·43	78·92	101·13	126·27	1·108	1·357	1·739	2·172

Spec. Gew. bei 15°/4° (luftl. Raum)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gew.-Thle. entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kgrm. bei chemisch reiner Säure			
			% SO_3	% H_2SO_4	% 60 gräd. Säure	% 50 gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 grädige Säure	50 grädige Säure
1·725	60·6	145	64·78	79·36	101·69	126·98	1·118	1·369	1·754	2·191
1·730	60·9	146	65·14	79·80	102·25	127·68	1·127	1·381	1·769	2·209
1·735	61·1	147	65·50	80·24	102·82	128·38	1·136	1·392	1·784	2·228
1·740	61·4	148	65·86	80·68	103·38	129·09	1·146	1·404	1·799	2·247
1·745	61·6	149	66·22	81·12	103·95	129·79	1·156	1·416	1·814	2·265
1·750	61·8	150	66·58	81·56	104·52	130·49	1·165	1·427	1·829	2·284
1·755	62·1	151	66·94	82·00	105·08	131·20	1·175	1·439	1·845	2·303
1·760	62·3	152	67·30	82·44	105·64	131·90	1·185	1·451	1·859	2·321
1·765	62·5	153	67·65	82·88	106·21	132·61	1·194	1·463	1·874	2·340
1·770	62·8	154	68·02	83·32	106·77	133·31	1·204	1·475	1·890	2·359
1·775	63·0	155	68·49	83·90	107·51	134·24	1·216	1·489	1·908	2·381
1·780	63·2	156	68·98	84·50	108·27	135·20	1·228	1·504	1·928	2·407
1·785	63·5	157	69·47	85·10	109·05	136·16	1·240	1·519	1·947	2·432
1·790	63·7	158	69·96	85·70	109·82	137·14	1·252	1·534	1·965	2·455
1·795	64·0	159	70·45	86·30	110·58	138·08	1·265	1·549	1·983	2·479
1·800	64·2	160	70·94	86·90	111·35	139·06	1·277	1·564	2·004	2·503
1·805	64·4	161	71·50	87·60	112·25	140·16	1·291	1·581	2·026	2·530
1·810	64·6	162	72·08	88·30	113·15	141·28	1·305	1·598	2·048	2·558
1·815	64·8	163	72·69	89·05	114·11	142·48	1·319	1·621	2·071	2·587
1·820	65·0	164	73·51	90·05	115·33	144·08	1·338	1·639	2·099	2·622
1·821	—	—	73·63	90·20	115·59	144·32	1·341	1·643	2·104	2·628
1·822	65·1	—	73·80	90·40	115·84	144·64	1·345	1·647	2·110	2·635
1·823	—	—	73·98	90·60	116·10	144·96	1·348	1·651	2·116	2·643
1·824	65·2	—	74·12	90·80	116·35	145·28	1·352	1·656	2·122	2·650
1·825	—	165	74·29	91·00	116·61	145·60	1·356	1·661	2·128	2·657
1·826	65·3	—	74·49	91·25	116·93	146·00	1·360	1·666	2·135	2·666
1·827	—	—	74·69	91·50	117·25	146·40	1·364	1·671	2·142	2·675
1·828	65·4	—	74·86	91·70	117·51	146·72	1·368	1·676	2·148	2·682
1·829	—	—	75·03	91·90	117·76	147·04	1·372	1·681	2·154	2·689
1·830	—	166	75·19	92·10	118·02	147·36	1·376	1·685	2·159	2·696
1·831	65·5	—	75·35	92·30	118·27	147·68	1·380	1·690	2·165	2·704
1·832	—	—	75·53	92·52	118·56	148·03	1·384	1·695	2·172	2·711
1·833	65·6	—	75·72	92·75	118·85	148·40	1·388	1·700	2·178	2·720
1·834	—	—	75·96	93·05	119·23	148·88	1·393	1·706	2·186	2·730
1·835	65·7	167	76·27	93·43	119·72	149·49	1·400	1·713	2·196	2·743
1·836	—	—	76·57	93·80	120·19	150·08	1·406	1·722	2·207	2·755
1·837	—	—	76·90	94·20	120·71	150·72	1·412	1·730	2·217	2·769
1·838	65·8	—	77·23	94·60	121·22	151·36	1·419	1·739	2·228	2·782
1·839	—	—	77·55	95·00	121·74	152·00	1·426	1·748	2·239	2·795
1·840	65·9	168	78·04	95·60	122·51	152·96	1·436	1·759	2·254	2·814
1·8405	—	—	78·33	95·95	122·96	153·52	1·441	1·765	2·262	2·825
1·8415	—	—	79·19	97·00	124·30	155·20	1·458	1·786	2·288	2·857
1·8410	—	—	79·76	97·70	125·20	156·32	1·469	1·799	2·305	2·879
1·8415	—	—	80·16	98·20	125·84	157·12	1·476	1·808	2·317	2·893
1·8400	—	—	80·57	98·70	126·48	157·92	1·483	1·816	2·328	2·906
1·8400	—	—	80·98	99·20	127·12	158·72	1·490	1·825	2·339	2·920
1·8395	—	—	81·18	99·45	127·44	159·12	1·494	1·830	2·344	2·927
1·8390	—	—	81·39	99·70	127·76	159·52	1·497	1·834	2·349	2·933
1·8385	—	—	81·59	99·95	128·08	159·92	1·500	1·838	2·355	2·940

Die Siedepunkte der Schwefelsäuren von verschiedener Concentration sind von DALTON und neuerdings von LUNGE (231) bestimmt worden:

§ H_2SO_4	Siedep.	§ H_2SO_4	Siedep.	§ H_2SO_4	Siedep.	§ H_2SO_4	Siedep.
5	101°	45	118·5°	70	170°	86	238·5°
10	102°	50	124°	72	174·5°	88	251·5°
15	103·5°	53	128°	74	180·5°	90	262·5°
20	105°	56	133°	76	189°	91	268°
25	106·5°	60	141·5°	78	199°	92	274·5°
30	108°	62·5	147°	80	207°	93	281·5°
35	110°	65	153·5°	82	218·5°	94	288·5°
40	114°	67·5	161°	84	227°	95	295°

Die Gefrierpunkte verschieden starker Schwefelsäuren ergaben sich (232):

Spec. Gew. bei 15°	Grad BAUMÉ	Gefrierpunkt	Schmp.
1·671	58	flüssig bei — 20°	—
1·691	59	—	—
1·712	60·05	—	—
1·727	60·75	— 7·5°	— 7·5°
1·732	61·0	— 8·5°	— 8·5°
1·749	61·8	— 0·2°	+ 4·5°
1·767	62·65	+ 1·6°	+ 6·5°
1·790	63·75	+ 4·5°	+ 8°
1·807	64·45	— 9·0°	— 6°
1·822	65·15	flüssig bei — 20°	—
1·842	66	—	—

Die specifische Wärme von Schwefelsäuren bestimmte F. BODE (233):

Grade BAUMÉ bei 15°	Spec. Gewicht	Spec. Wärme	Grade BAUMÉ bei 15°	Spec. Gewicht	Spec. Wärme
66	1·842	0·3315	35	1·320	0·67
63	1·774	0·38	30	1·263	0·73
60	1·770	0·41	25	1·210	0·78
55	1·615	0·45	20	1·162	0·82
50	1·530	0·49	15	1·116	0·87
45	1·453	0·55	10	1·075	0·90
40	1·383	0·60	5	1·037	0·95

Die Leitungsfähigkeit verdünnter Schwefelsäuren untersuchten KOHLRAUSCH und NIPPOLDT (234) und GROTRIAN (235):

Spec. Gew. bei 18·5°	Gewichts-procente H_2SO_4	Widerstand bei 22° Hg = 1	Leitungsfähigkeit bei 22° Hg = 1	Zunahme der Leitungsfähigkeit für 1° in Procenten der Leitungsfähigkeit bei 22°
1·0504	8·3	34330	0·000028960	0·653
1·0989	14·2	18946	0·000052781	0·646
1·1434	20·2	14990	0·000066710	0·799
1·2045	28·0	13133	0·000076145	1·317
1·2631	35·2	13132	0·000076148	1·259
1·3163	41·5	14286	0·000069997	1·410
1·3597	46·0	15762	0·000063444	1·674
1·3994	50·4	17726	0·000056416	1·582
1·4482	55·2	20796	0·000048091	1·417
1·5026	60·3	25574	0·000039102	1·794

Wärmeleitung (236).

Thermoelektrisches Verhalten (237).

Die Schwefelsäure besitzt eine ausserordentlich grosse Verwandtschaft zu Wasser; sie ist sehr hygroskopisch und daher sehr geeignet zum Trocknen von Gasen u. s. w.; organischen Substanzen entzieht sie vielfach Wasser, so bildet sie z. B. aus Alkohol Aethylen; vielfach — auch im angezogenen Beispiel — geht die Reaction so weit, dass die organische Substanz theilweise oder ganz verkohlt, wie es z. B. Zucker, Stärke, Holz u. s. f. thun. Aus demselben Grunde ist Schwefelsäure ein heftiges, ätzendes Gift. Gegenmittel sind gebrannte Magnesia, im Nothfalle auch Kreide, Seifen- oder Eiweisswasser.

Aromatische Kohlenwasserstoffe löst sie unter Bildung von Sulfosäuren; mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen verbindet sie sich direct.

Beim Durchleiten durch eine glühende Röhre zerfällt die Schwefelsäure in Schwefeldioxyd, Wasser und Sauerstoff [s. Schwefeltrioxyd u. (238, 239)]. Durch den elektrischen Strom wird concentrirte Schwefelsäure zersetzt; es scheidet sich, nur bei erhöhter Temperatur, die nach einiger Zeit von selbst eintritt, am positiven Pol Sauerstoff, am negativen Pol Wasserstoff und Schwefel aus; bei 0°, ebenso wie bei Anwendung von verdünnter Säure, scheidet sich an den Polen nur Wasserstoff und Sauerstoff aus (240, 241, 242).

Leitet man ein Gemenge von Schwefelsäuredampf und Wasserstoff durch ein glühendes Rohr, so entstehen, je nach der Menge des letzteren Gases, Wasser und Schwefeldioxyd oder Schwefel oder Schwefelwasserstoff (243).

Beim Erhitzen mit Kohle entstehen Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd und Wasser; beim Erhitzen mit Schwefel Wasser und Schwefeldioxyd (s. d.). Phosphor entzündet sich in siedender Schwefelsäure und scheidet Schwefel ab; amorpher Phosphor reagirt nur in der Hitze unter Bildung von Schwefeldioxyd und Phosphorsäure, beim Erhitzen im Rohr auf 200° entstehen Schwefeldioxyd und phosphorige Säure; Phosphorwasserstoff erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur langsam Phosphorsäure, Schwefel und Schwefeldioxyd (244); mit Phosphortrichlorid entstehen Phosphoroxychlorid und Schwefeltrioxyd (s. d.); mit Schwefelwasserstoff (s. d.) Wasser, Schwefel und Schwefeldioxyd.

Kalium und Natrium zersetzen die Schwefelsäure in der Kälte unter Wasserstoffentwicklung; Eisen und Zink anfangs in derselben Weise; später, beim Erwärmen, tritt Schwefeldioxyd auf, bei concentrirter Säure mit Zink auch Schwefelwasserstoff (245).

Bringt man Zink- oder Natriumamalgam mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so entwickelt sich zuerst Wasserstoff, dann stürmisch Schwefelwasserstoff, darauf Schwefeldioxyd unter Abscheidung von Schwefel und schliesslich nur Schwefeldioxyd (246).

Antimon, Blei, Kupfer, Quecksilber, Zinn, Wismuth u. a. zersetzen die Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd (s. d.), während Gold, Platin, Wolfram, Rhodium, Iridium ohne Einwirkung sind.

Die Schwefelsäure ist eine zweibasische Säure, welche demgemäss saure Salze, $SO_2\begin{cases}OH \\ O\overset{I}{Me}\end{cases}$, und neutrale Salze, $SO_2\begin{cases}O\overset{I}{Me} \\ O\overset{I}{Me}\end{cases}$ bildet.

Schwefelsäuredihydrat, Tetrahydroxylschwefelsäure, $H_2SO_4 + H_2O = SO(OH)_4$, entsteht, wenn man concentrirte Schwefelsäure mit etwas Wasser einer niedrigen Temperatur aussetzt. Es scheidet sich in grossen, wasserhellen, sechs-

seitigen Säulen ab, die mit sechs Flächen zugespitzt sind und bei 8·5° nach MARIGNAC, bei 7·5° nach PIERRE und PUCHOT (247) schmelzen; auch der Erstarrungspunkt liegt bei diesen Temperaturen, doch findet leicht Ueberschmelzung statt. Das specifische Gewicht des flüssigen Hydrates ist nach JACQUELIN bei 0° = 1·7858, nach WACKENRODER = 1·784; das des festen nach BINEAU = 1·951 bei 0°.

Die Bildungswärme des flüssigen Hydrats aus flüssigem Monohydrat und flüssigem Wasser ist pro Molekül nach THOMSEN = 6272, nach BERTHELOT (248) = 6120 Cal., die des festen aus den Componenten = 7500 Cal. (s. o. Entwicklung von Wärme beim Mischen von Schwefelsäure und Wasser).

Die Lösungswärme des festen Hydrats beträgt pro Molekül (u. 400 Mol. Wasser) 7120 Cal., die des flüssigen 10800 Cal., 11580 Cal. [THOMSEN (249)].

Die Schmelzwärme ist = 3680 Cal. und damit grösser als die Summe der Schmelzwärmen der Componenten (dieselbe ist 1440 + 860 = 2300 Cal.) Es wird deshalb beim Mischen von Schnee mit dem Hydrat eine grössere Temperaturerniederung erzeugt als bei Anwendung von Schwefelsäure.

Die Molekularrotation der Schwefelsäure vermindert sich (250) beim Vermischen mit Wasser um so viel, wie bei der Vereinigung der Fettsäureanhydride mit Wasser, woraus man schliessen kann, dass sich die Verbindung $SO(OH)_4$ bildet.

Die Spannkraft des Dihydrats bei verschiedenen Temperaturen ist folgende (251):

bei	143·3°	= 54·6	Millim. Quecksilberhöhe
„	160·0°	= 127·0	„ „
„	176·6°	= 254·0	„ „
„	187·7°	= 406·4	„ „
„	198·9°	= 585·2	„ „
„	204·5°	= 711·1	„ „

Bei einer Temperatur von 205—210° verliert das Hydrat 1 Mol. Wasser, und es hinterbleibt Schwefelsäuremonohydrat, H_2SO_4.

Schwefelsäuretrihydrat, Perhydroxylschwefelsäure, $H_2SO_4 + 2H_2O = S(OH)_6$, entsteht, wenn das Monohydrat, H_2SO_4, mit der entsprechenden Menge Wasser versetzt wird; bei seiner Bildung findet das Maximum der Contraction (von 100 auf 92·14 Vol.) bei Mischung von Schwefelsäure und Wasser statt (cf. 251 a). Das specifische Gewicht des Trihydrates ist nach JACQUELIN = 1·6746, nach BINEAU = 1·665 bei 0°; der Siedepunkt liegt zwischen 163—170°. Es giebt bei 193 bis 199° 1 Mol. Wasser ab, und es restirt Dihydrat.

Nach BURGOIN (252) soll das Trihydrat stets in verdünnter Schwefelsäure in Lösung sein.

Rauchende Schwefelsäure, Nordhäuser Vitriolöl, Oleum, ist eine Lösung von Pyroschwefelsäure (s. u.) in englischer Schwefelsäure; sie wurde früher in Nordhausen aus Eisenvitriol gewonnen; nach dem Eingehen der dortigen Fabriken war der Betrieb bis 1876 auf Nordwest-Böhmen aus Pilsener Pyrit- und kohlehaltigen Vitriolschiefern beschränkt. Aus den verwitterten Gesteinen wurde durch Auslaugen ein Gemenge von Ferro- und Ferrisulfat gewonnen, das durch Eindampfen zum »Vitriolstein« concentrirt wurde. Dieser wurde durch Calciniren möglichst entwässert und in Ferrisulfat übergeführt, darauf gemahlen und in Kolben aus Schmelztiegelmasse (feuerfeste Thonmasse) eingetragen, die in mehreren Reihen über einander an beide Seiten eines Galeerenofens eingesetzt wurden. Jeder Kolben wurde mit 0·75 Kgrm. beschickt. Zuerst wird langsam angeheizt, wobei Wasser und Schwefeldioxyd entweichen, während Ferrosulfat in Ferrisulfat

übergeführt wird; sobald die dicken Dämpfe von Schwefeltrioxyd bei stärkerer Hitze austreten, werden thönerne, mit wenig englischer Schwefelsäure beschickte Vorlagen vorgelegt. Dieselbe Vorlage wird drei bis vier Mal benutzt, wodurch man ein Vitriolöl mit ca. 8% SO_3 erhält, aus dem die stärkeren Sorten durch Destillation gewonnen werden.

Der Retortenrückstand heisst »Colcothar« oder »*caput mortuum*«; er ist unreines Eisenoxyd und wird als ordinäre, rothe Anstrichfarbe (Englischroth), sowie zum Poliren benutzt.

Die rauchende Schwefelsäure ist ein dickflüssiges, höchst ätzendes Liquidum, welches an der Luft stark raucht und beim Erwärmen Dämpfe von Schwefeltrioxyd entlässt. Ihr specifisches Gewicht ist verschieden, je nach dem Trioxydgehalte; eine Säure von 68° B. hat das specifische Gewicht 1·896. Der Siedepunkt liegt um so niedriger, je reicher an Schwefeltrioxyd das Oleum ist.

Tabelle über Gehalt der rauchenden Schwefelsäure an Schwefeltrioxyd:

Durch Titriren gefunden	Die Säure enthält Procente		Durch Titriren gefunden	Die Säure enthält Procente		Durch Titriren gefunden	Die Säure enthält Procente	
SO_3	H_2SO_4	SO_3	SO_3	H_2SO_4	SO_3	SO_3	H_2SO_4	SO_3
81·6326	100	0	87·8775	66	34	94·1224	32	68
81·8163	99	1	88·0612	65	35	94·3061	31	69
82·0000	98	2	88·2448	64	36	94·4897	30	70
82·1836	97	3	88·4285	63	37	94·6734	29	71
82·3674	96	4	88·6122	62	38	94·8571	28	72
82·5510	95	5	88·7959	61	39	95·0408	27	73
82·7346	94	6	88·9797	60	40	95·2244	26	74
82·9183	93	7	89·1632	59	41	95·4081	25	75
83·1020	92	8	89·3469	58	42	95·5918	24	76
83·2857	91	9	89·5306	57	43	95·7755	23	77
83·4693	90	10	89·7142	56	44	95·9591	22	78
83·6530	89	11	89·8979	55	45	96·1428	21	79
83·8367	88	12	90·0816	54	46	96·3265	20	80
84·0204	87	13	90·2653	53	47	96·5102	19	81
84·2040	86	14	90·4489	52	48	96·6938	18	82
84·3377	85	15	90·6326	51	49	96·8775	17	83
84·5714	84	16	90·8163	50	50	97·0612	16	84
84·7551	83	17	91·0000	49	51	97·2448	15	85
84·9387	82	18	91·1836	48	52	97·4285	14	86
85·1224	81	19	91·3673	47	53	97·6122	13	87
85·3061	80	20	91·5510	46	54	97·7959	12	88
85·4897	79	21	91·7346	45	55	97·9795	11	89
85·6734	78	22	91·9183	44	56	98·1632	10	90
85·8571	77	23	92·1020	43	57	98·3469	9	91
86·0408	76	24	92·2857	42	58	98·5306	8	92
86·2244	75	25	92·4093	41	59	98·7142	7	93
86·4081	74	26	92·6530	40	60	98·8979	6	94
86·5918	73	27	92·8367	39	61	99·0816	5	95
86·7755	72	28	93·0204	38	62	99·2653	4	96
86·9591	71	29	93·2040	37	63	99·4489	3	97
87·1428	70	30	93·3877	36	64	99·6326	2	98
87·3265	69	31	93·5714	35	65	99·8163	1	99
87·5102	68	32	93·7555	34	66	100	0	100
87·6938	67	33	93·9387	33	67			

Pyroschwefelsäure, Dischwefelsäure, Doppelschwefelsäure, $H_2S_2O_7 = \begin{matrix} SO_2<^{OH}_{>O} \\ SO_2<OH \end{matrix}$, entsteht durch Vereinigung von Schwefeltrioxyd oder von Chlorsulfosäure mit Schwefelsäuremonohydrat; sie ist daher in der rauchenden Schwefelsäure enthalten, aus der sie sich in der Kälte in grossen Krystallen oder als durchsichtige, krystallinische Masse vom Schmp. 35° ausscheidet; die durch Ueberschmelzung bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Pyroschwefelsäure (nicht die trocknen Krystalle) zeigt eine geringe Dampfspannung des Anhydrids. Sie zerfällt in der Wärme leicht in Schwefeltrioxyd und Schwefelsäure.

Leitet man Schwefeltrioxyd bis zur Sättigung in Vitriolöl (253) oder kühlt man rauchende Schwefelsäure auf — 10° ab (254), so erhält man eine Verbindung $H_2S_2O_7 + 2H_2SO_4$ oder $3H_2O, 4SO_3$, die in dünnen, durchsichtigen, an der Luft rauchenden Prismen krystallisirt, welche nach JACQUELIN bei 26°, nach WACKENRODER bei 10° schmelzen und beim Erkalten Krystalle von der Formel $6H_2O, 7SO_3$ und dem Schmp. 10·75° bilden.

Eine Verbindung von der Formel $H_2S_4O_{13} = 4SO_3, H_2O$ entsteht (255) in spiessigen Krystallen vom Schmp. 8—10°, wenn man vorsichtig unter Abkühlung englische Schwefelsäure (kein Ueberschuss!) zu Schwefeltrioxyd zusetzt. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, raucht an der Luft und hat das specifische Gewicht 1·983.

Die Pyroschwefelsäure ist zweibasisch. (256).

Erkennung und Bestimmung der Schwefelsäure:

Die Schwefelsäure ist leicht daran zu erkennen, dass sie mit Baryumsalzen einen in Wasser und Säuren unlöslichen, weissen Niederschlag von Baryumsulfat $BaSO_4$, bildet.

Ferner geben alle Sulfate beim Erhitzen mit Natriumcarbonat vor dem Löthrohre auf der Kohle Schwefelnatrium, das, nach dem Anfeuchten mit Wasser auf Silber einen schwarzen oder braunen Fleck von Schwefelsilber hervorruft.

Freie Schwefelsäure lässt sich neben Sulfaten nachweisen, wenn man die Lösung mit etwas Zucker auf dem Wasserbade eindampft: der Zucker verkohlt.

Quantitativ bestimmt man Schwefelsäure, frei oder in Salzen, durch Fällen ihrer siedenden Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Chlorbaryum als $BaSO_4$; maassanalytisch bestimmt man freie Schwefelsäure, natürlich nur bei Abwesenheit anderer saurer Körper, mittelst Normalalkalilauge.

Die Sulfate von Baryum, Strontium und Calcium werden durch Schmelzen mit Soda aufgeschlossen, und die Schmelze mit Wasser behandelt; in der wässrigen Lösung fällt man die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Strontium- und Calciumsulfat können auch durch Kochen mit Kaliumcarbonat zerlegt werden; Baryumsulfat nur schwierig.

Bleisulfat wird schon durch Digestion mit Natriumbicarbonat in der Kälte zerlegt; beim Schmelzen desselben mit Soda geht stets etwas Blei in die wässrige Lösung und muss durch Kohlendioxyd ausgefällt werden.

Um freie Schwefelsäure neben Sulfaten zu bestimmen, kann man die Gesammtmenge der Schwefelsäure gewichtsanalytisch, und dann die Menge freier Säure durch Titriren feststellen. Häufig verdampft man lieber im Wasserbade zur Trockne und extrahirt mit Alkohol, welcher nur die freie Säure aufnimmt; die Lösung wird mit Wasser verdünnt, der Alkohol verdampft und nun titrirt.

Um rauchende Schwefelsäure zu analysiren, kann man sie in zugeschmolzenen

Glaskügelchen abwägen, die Spitze des letzteren unter Wasser abbrechen und den Gehalt der Lösung durch Titriren feststellen. Die kleine Menge Schwefeldioxyd, die in käuflichem Vitriolöl meist enthalten ist, verursacht selten einen nennenswerthen Fehler; will man ihn indessen vermeiden, so muss das Schwefeldioxyd in einer besonderen Probe durch Jodlösung oder Kaliumpermanganat bestimmt werden.

Die Anwendung der Schwefelsäure ist eine ausserordentlich mannigfaltige. Kammersäure von 50—55° B. dient für Kunstdünger und Thonerdesulfat; die Säure von 60° B. für LEBLANC-Soda und Pottasche. Diese Produkte beanspruchen weitaus die grösste Menge Säure. 66 grädige Säure und Anhydrid werden in der Farbenindustrie, zur Herstellung von Nitroverbindungen und Salpetersäureestern, Nitrobenzol, Pikrinsäure, Nitroglycerin und Schiessbaumwolle, zur Verstärkung der Wirkung der Salpetersäure benutzt; ferner für Sulfosäuren, namentlich zur Gewinnung von Alizarin; zum Lösen von Indigo, zur Reinigung von Erdöl, Paraffinölen, Fetten, Oelen, zur Verseifung der Fette; zur Fabrikation von Stärkezucker u. s. w.

Chlorsulfosäure, Chlorwasserstoffschwefelsäure, Monochlorchwefelsäure, Schwefelsäuremonochlorhydrin, Hydrochlorschwefelsäure, Schwefelsäureoxychlorür, Sulfurylhydroxylchlorid, $SO_2<^{OH}_{Cl}$ (257), entsteht durch directe Vereinigung von Schwefeltrioxyd und Salzsäure; durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid und Phosphortrichlorid (258) auf concentrirte Schwefelsäure; durch Destillation von rauchender Schwefelsäure mit Phosphorpentoxyd im Salzsäurestrom (259); durch Einwirkung von Salzsäure auf krystallisirte rauchende Schwefelsäure (260); von Chlor oder Chlorschwefel auf concentrirte Schwefelsäure; von wenig Wasser oder feuchter Luft auf Sulfurylchlorid; durch Einwirkung von Chlor auf feuchtes Schwefeldioxyd bei Rothgluth und Gegenwart von Platin; aus Schwefeloxytetrachlorid und concentrirter Schwefelsäure; sowie durch Erwärmen von Pyrosulfurylchlorid mit Wasser (261).

Darstellung. 1. Man erwärmt in einem offenen, langhalsigen Kolben 3 Thle. möglichst concentrirte Schwefelsäure (am besten Rückstände von der Darstellung von Schwefeltrioxyd) und trägt portionenweise 2 Thle. Phosphorpentachlorid ein. Sobald keine Salzsäure mehr entweicht, unterwirft man das Ganze der Destillation.

2. Man erhitzt 10 Thle. concentrirte Schwefelsäure mit 7 Thln. Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler bis zum Aufhören der Reaction.

3. Man bringt in einen Kolben 15 Thle. Schwefelsäurehydrat, kühlt mit Wasser, und leitet Chlor ein, worauf man aus einem Scheidetrichter langsam 7 Thle. Phosphortrichlorid hinzutropfen lässt (262).

Um ein von Phosphorchloriden absolut freies Produkt zu erhalten, destillirt man im Salzsäurestrom ein Gemisch von rauchender Schwefelsäure mit Phosphorpentoxyd.

Die Chlorsulfosäure bildet eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruch. Ihr spec. Gew. ist = 1·776 bei 18°; ihr Siedep. nach MICHAELIS 158·4 (corr.), nach CLAUSNIZER 150—151° unter 726 Millim. Druck, nach BECKURTS und OTTO 151·7—152·7° (corr.), nach BEHREND 153°. Die Dampfdichte fand BAUMSTARK zu 4·09—4·12(ber. = 4·026); WILLIAMS bei 216° = 2·27; HEUMANN und KÖCHLIN (263) = 2·39 und 2·42 im Anilindampf; = 2·09 im Schwefeldampf. Die anormalen Dampfdichten erklären sich dadurch, dass die Chlorsulfosäure beim Erhitzen über ihren Siedepunkt dissociirt; in offenen Gefässen zerfällt sie schon wenig über 158° zum Theil in Chlor, Schwefeldioxyd und Schwefelsäure; in ge-

schlossenem Rohr bei 170—180° in Sulfurylchlorid und Schwefelsäure (264), in Schwefeltrioxyd, Schwefeldioxyd, Wasser und Chlor (263).

Die Bildungswärme beträgt aus festem Schwefeltrioxyd und Chlorwasserstoffgas + 14400 Cal., ihre Lösungswärme in Wasser + 40300 Cal.; die Verdampfungswärme für 116·5 Grm. — 12800 Cal. (265).

An feuchter Luft, schneller durch Wasser zersetzt sie sich in Salzsäure und Schwefelsäure. Schwefelwasserstoff zerlegt sie schon in der Kälte unter Abscheidung von Schwefel in Chlorwasserstoff, Schwefelchlorür und Schwefelsäure (266). Schwefelkohlenstoff erzeugt bei 100° Chlorwasserstoff, Schwefeldioxyd Schwefel und Kohlenoxysulfid.

Gelber Phosphor wirkt heftig schon bei 25—30°, amorpher erst bei starkem Erhitzen unter Bildung von Chlorwasserstoff, Phosphoroxychlorid, Schwefeldioxyd und Phosphorsäure ein; Phosphorpentoxyd (267) und Phosphorpentachlorid erzeugen Pyrosulfurylchlorid.

Schwefel wirkt in der Kälte nicht, in der Hitze heftig ein unter Bildung von Chlorwasserstoff, Schwefelsäure und Schwefelmonochlorid.

Arsen und Antimon gehen in Trichloride, Zinn in Tetrachlorid über.

Beim Erhitzen mit Kohle werden Chlorwasserstoff, Schwefeldioxyd, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd gebildet (268).

Mit Silbernitrat entsteht Chlorsilber und Nitrosylschwefelsäure (269); beim Schmelzen mit Kaliumsulfat Salzsäure und pyroschwefelsaures Kalium; beim Erwärmen mit Kochsalz Chlorwasserstoff und chlorsulfosaures Natrium, SO_3NaCl.

Mit Alkoholen bildet sie Schwefelsäureester (273), mit organischen Säuren meist Sulfosäuren (271).

Die Chlorsulfosäure ist einbasisch; ihre Salze sind schwer rein darzustellen. Sie zerfallen mit Wasser in Salzsäure und saures schwefelsaures Salz; mit Alkohol in Salzsäure und äthylschwefelsaures Salz; beim Erhitzen für sich in Chlor, Schwefeldioxyd und Sulfat.

Sulfurylchlorid, Chlorsulfuryl, Chlorschwefelsäure, Chlorsulfoxyl, Schwefelsäurechlorid, Disulfuryloxychlorid, $SO_2Cl_2 = SO_2\begin{smallmatrix}<Cl\\<Cl\end{smallmatrix}$, wurde zuerst von REGNAULT (272) durch direkte Vereinigung von Schwefeldioxyd und Chlor im Sonnenlichte dargestellt; leichter geht die Bildung vor sich, wenn man auf ein Gemisch von Aethylen und Schwefeldioxyd Chlor im Sonnenlichte einwirken lässt; allerdings gelingt die Trennung vom gleichzeitig gebildeten Aethylenchlorid nicht. Nach MELSENS bildet sich Sulfurylchlorid leicht und ohne Mitwirkung von Sonnenlicht, wenn man Chlor und Schwefeldioxyd in Eisessig, oder wenn man Schwefeltrioxyd über mit Chlor gesättigte Kohle leitet (273); nach WILLIAMSON und SCHIFF (274) entsteht es durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd [nach MICHAELIS (275) entsteht dabei Pyrosulfurylchlorid]; ferner erhält man Sulfurylchlorid bei achtstündigem Erhitzen von 1 Mol. Chlorbor mit 2 Mol. Schwefeltrioxyd im Einschmelzrohr auf 120° (276); durch Einwirkung von Chlor auf Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Kampher oder Ameisensäure (277); bei 12—14 stündigem Erhitzen von Chlorsulfosäure auf 170—180° (278).

Darstellung. 1. Man leitet Chlor und Schwefeldioxyd über Kampher und unterwirft die farblose Flüssigkeit der Destillation.

2. Man leitet Chlor und Schwefeldioxyd in Eisessig und fractionirt das Produkt.

Das Sulfurylchlorid ist eine farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssig-

keit vom spec. Gew. 1·659 bei 20°; sie siedet nach REGNAULT bei 77°, nach BEHREND bei 70°, nach GUSTAVSON bei 70—71°, nach CLAUSNIZER bei 72—73°, nach OGIER bei 69·9° (279). Die Dampfdichte fand REGNAULT = 4·665 (Theorie = 4·6633); HEUMANN im Anilindampf = 4·5; im Schwefeldampf = 2·36 (261). Die Bildungswärme aus den Elementen (S, O_2, Cl_2) ist nach THOMSON = 89780 Cal. (280), nach OGIER (279) = 82540 Cal.; aus Schwefeldioxyd und Chlor = 18700 Cal. Die spec. Wärme ist zwischen 15 und 63° = 0·233 und die Verflüchtigungswärme = 7060 Cal. (279).

Mit Wasser zersetzt sich das Chlorid ruhig zu Schwefelsäure und Salzsäure; mit wenig Wasser bildet es zunächst Chlorsulfosäure und Salzsäure. Mit Alkohol entsteht bei überschüssigem Chlorid der Aethylester der Chlorsulfonsäure, $SO_2{<}^{Cl}_{OC_2H_5}$, bei überschüssigem Alkohol Schwefelsäureäthylester, $SO_2{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$ (281); mit Phosphortrichlorid entsteht Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid; mit Phosphorpentachlorid zersetzt es sich in der Kälte langsam, in der Wärme rasch unter Bildung von Thionylchlorid, Chlor und Phosphoroxychlorid; mit amorphem Phosphor entsteht in der Kälte Schwefeldioxyd und Phosphortrichlorid; Arsen und Antimon werden in Trichloride übergeführt (282); durch Einwirkung von Ammoniak entstehen Salmiak und sulfaminsaures Ammonium.

Auf Benzol und Phenol (283) wirkt Sulfurylchlorid heftig ein unter Bildung von Chlor-Benzol resp. -Phenol; mit Anilin entsteht Trichloranilin, mit Acetanilid Dichloracetanilid etc. (288).

Leitet man Sulfurylchlorid durch schwach glühende Röhren, so zerfällt es vollständig in Schwefeldioxyd und Chlor.

Schwefeloxychlorid S_2OCl_4 (285), entsteht beim Erwärmen gleicher Gewichtsmengen Schwefelmonochlorid und Sulfurylchlorid auf 250° in Einschmelzröhren, sowie aus Schwefeldichlorid und Thionylchlorid. — Es ist eine tiefrothe, wie Chlorschwefel riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·656 bei 0°, die schon unterhalb 100° in Schwefel, Schwefeldioxyd und Schwefelmonochlorid zerfällt. Durch Wasser und absoluten Alkohol wird es völlig zersetzt; im ersteren Falle entstehen unter Abscheidung von nur theilweise in Schwefelkohlenstoff löslichem Schwefel Chlorwasserstoff, Schwefeldioxyd, Schwefelsäure und Thionsäuren; im letzteren Falle Chlorwasserstoff, Chloräthyl und schwefelhaltige Dämpfe, während aus der farblosen Lösung durch Wasser Schwefel gefällt wird.

Schwefeloxytetrachlorid, Chlorunterschwefelsäure, $S_2O_3Cl_4 = SO_2{<}^{O-SCl_3}_{Cl}$, wurde zuerst von MILLON durch Einwirkung von feuchtem Chlor auf Chlorschwefel dargestellt (286) und von MARCHAND (287) als »krystallisirter Chlorschwefel« beschrieben. Die einfache Darstellung der Verbindung lehrte MICHAELIS (288) durch Einwirkung von Schwefeltetrachlorid auf Chlorsulfosäure, $SCl_4 + SO_2{<}^{OH}_{Cl} = SO_2{<}^{O\cdot SCl_3}_{Cl} + HCl$.

Darstellung. In einen geräumigen Kolben bringt man 135 Thle. Schwefelmonochlorid und 233 Thle. Chlorsulfosäure, kühlt durch Schnee und Kochsalz auf — 13° bis — 18° ab und leitet nun anhaltend einen Strom trocknen Chlors durch eine unten stark erweiterte Glasröhre ein. Es beginnt bald bedeutende Gasentwicklung, Ausscheiden einer festen Substanz und schliesslich ist der Kolbeninhalt zum Brei erstarrt; man zerstösst nun mit einem Glasstabe öfter die sich oben bildende feste Kruste und rührt gut um. Ist der Kolbeninhalt völlig fest geworden, entfernt man die Kältemischung und leitet unter häufigem Umschütteln noch so lange

Chlor ein, bis der Kolbeninhalt ziemlich weiss ist, worauf man das anhaftende Chlor durch Kohlendioxyd verdrängt. Ausbeute 95% der theoretischen (289).

Der Schwefeloxytetrachlorid bildet eine weisse, krystallinische Masse von eigenthümlichem, stark reizendem Geruch; es greift die Augen namentlich stark an. Schmp. 57°; es sublimirt in feinen, weissen Nadeln. Mit Wasser zersetzt es sich unter Abscheidung von Schwefel zu Schwefeldioxyd, Schwefel- und Salzsäure; bei Anwendung von Eiswasser ohne Schwefelabscheidung. In schlecht verschlossenen Gefässen oder über Wasser stehend, zerfliesst es unter Entwicklung von Chlor und Schwefeldioxyd zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche aus Pyroschwefelsäurechlorid und Thionylchlorid besteht. Bei längerem Aufbewahren in geschlossenen Röhren zerfliesst es zu Sulfuryl- und Thionylchlorid.

Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht unter heftiger Reaction Chlorsulfosäure, Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd; mit Schwefelkohlenstoff tritt stürmische Zersetzung zu Phosgen, Kohlenoxyd, Schwefeldioxyd, Chlorschwefel und Thionylchlorid ein.

Erhitzt man Schwefeloxytetrachlorid längere Zeit wenig über seinen Schmelzpunkt, so zersetzt es sich unter Entwicklung von Chlor und Schwefeldioxyd zu Pyrosulfurylchlorid und Thionylchlorid.

Sulfurylbromid, SO_2Br_2, soll durch Einwirkung von Brom auf Schwefeldioxyd im Sonnenlichte erhalten werden können (290); die Darstellung wurde später wiederholt vergeblich versucht (291).

Pyrosulfurylchlorid, Pyroschwefelsäurechlorid, Schwefelsäureoxychlorid, $S_2O_5Cl_2 = \begin{matrix} SO_2 \diagup Cl \\ \quad \rangle O \\ SO_2 \diagdown Cl \end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefeltrioxyd oder auf Chlorsulfosäure; durch Destillation von Schwefeltrioxyd mit Kochsalz (292); durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Schwefelmonochlorid (293), auf Tetrachlorkohlenstoff (294), Hexachlorkohlenstoff (295), Chloroform (296), Siliciumtetrachlorid (297), Phosphoroxychlorid und Thionylchlorid (298), sowie von Phosphorpentoxyd auf Chlorsulfosäure (299).

Darstellung. Man erwärmt unter Rückfluss 16 Thle. Schwefeltrioxyd mit 21 Thln. Phosphorpentachlorid oder 8 Thle. Chlorsulfosäure mit 7 Thln. Pentachlorid und fractionirt das Produkt.

Das Pyrosulfurylchlorid bildet eine farblose, bewegliche, stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·818 bei 20° (293); 1·819 bei 18° (298); 1·762 (292), 1·872 (300) bei 0°. Der Siedepunkt liegt nach Rose bei 145°, nach Michaelis bei 146°, nach Rosenstiehl zwischen 145—150°, nach Armstrong zwischen 140—145°, nach Schützenberger bei 130°, Ogier (301) bei 140·5°, nach Heumann (299) bei 145—147°, nach Konowaloff (300) bei 153°. Die Dampfdichte ist gefunden zu 4·3 bis 4·5 (293); 3·7 und 5·6 (bei 202°) (292); 3·3 bis 3·8 (301); zwischen 160 und 240° 3·8, bei Temperaturen in der Nähe des Siedepunktes 7·2 (299, 302) (Theorie = 7·42).

Die Bildungswärme ist = 180600 Cal., die spec. Wärme zwischen 15 und 130° = 0·258 Cal. und die Verdampfungswärme = 7570 Cal. (302); Ogier (301) fand die Bildungswärme = 159400 Cal. und die Verdampfungswärme pro Mol. = 13160 Cal.

Das Pyrosulfurylchlorid ist sehr hygroskopisch und geht durch feuchte Luft in Chlorsulfosäure über. Wasser zersetzt es langsam zu Salzsäure und Schwefelsäure; auf organische Substanzen wirkt es lebhaft, bis zur Verkohlung ein; mit Acetaten entsteht Acetylchlorid.

In höherer Temperatur zerfällt es in Chlor, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd; mit Phosphorchlorür entsteht schon in der Kälte Schwefeldioxyd, Phosphoroxychlorid und Pentachlorid; mit Phosphorpentachlorid erzeugt es Schwefeldioxyd, Chlor und Phosphoroxychlorid (303); mit rothem Phosphor Phosphorchlorür; mit Schwefelblumen Chlorschwefel; mit Selenchlorid $SeCl_4$: Selenschwefeloxytetrachlorid, SO_3SeCl_4 (304); mit Antimon schon in der Kälte Antimonchlorür, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd; mit Chromaten liefert es Chromoxychlorid und entwickelt mit mangansauren Salzen Chlor.

Chlornatrium bildet mit Pyrosulfurylchlorid unter starker Wärmeentwicklung eine feste, durchscheinende, nicht rauchende Masse, welche beim Erhitzen Chlor, Schwefeldioxyd, pyroschwefelsaures Natron und unzersetztes Chlorid giebt.

Pyrosulfurylbromid, $S_2O_5Br_2$, entsteht aus Schwefeltrioxyd und Bromoform.

Sulfurylhyperoxyd, Sulfurylholoxyd, $SO_4 = SO_2(O_2)$, entsteht nach Traube neben Ueberschwefelsäure (305, 310, 311,) bei der Elektrolyse einer nicht zu verdünnten, am besten 40 proc. Schwefelsäure an der Anode und kann von der Schwefelsäure getrennt werden, wenn man die Lösung mit dem 2—4 fachen Volum Wasser verdünnt und frisch bereitetes phosphorsaures Baryum hinzufügt. Es bildet sich Baryumsulfat, und das Filtrat enthält jene Verbindung in Phosphorsäure gelöst neben gelöstem Baryumphosphat.

Das Sulfurylhyperoxyd ist nicht isolirt; Traube reiht es den Verbindungen des Wasserstoffhyperoxydes an, weil es einmal sehr leicht Wasserstoffhyperoxyd bildet, dann, weil es wie dieses selbst mit den Hyperoxyden des Bleis, Mangans und Silbers bei Gegenwart von Säuren Sauerstoff entwickelt, schliesslich, weil es in Berührung mit Platin, ebenfalls bei Gegenwart von Säuren, sich unter Abgabe von Sauerstoff zersetzt (305a, 306, 307, 308, 309).

Ueberschwefelsäure-Anhydrid, S_2O_7, entsteht (307) durch Einwirkung dunkler, elektrischer Entladungen auf ein Gemenge von Schwefeldioxyd oder Schwefeltrioxyd und Sauerstoff.

Es bildet ölige Tropfen, die bei 0° krystallinisch, auch zu zolllangen, durchsichtigen Nadeln erstarren; raucht sehr stark an der Luft und lässt sich bei niederer Temperatur mehrere Tage unverändert aufbewahren; nach etwa vierzehn Tagen zersetzt es sich freiwillig.

Ueberschwefelsäure, $H_2S_2O_8$ (309, 310, 311), entsteht bei der Elektrolyse von nicht zu verdünnter Schwefelsäure; sie ist in freiem Zustande nicht bekannt. Neutralisirt man die elektrolysirte Schwefelsäure bei Temperaturen unter 0° mit Barytwasser oder Kalilösung, so erhält man in Lösung überschwefelsaures Baryum resp. Kalium. Die Lösungen werden, namentlich schnell beim Erwärmen, sauer, indem sie sich nach folgenden Gleichungen zersetzen:

$$K_2S_2O_8 + H_2O = K_2SO_4 + H_2SO_4 + O$$
$$BaS_2O_8 + H_2O = BaSO_4 + H_2SO_4 + O.$$

Unterwirft man Schwefelsäure von mehr als 60% H_2SO_4 der Elektrolyse, so scheidet sich an der Anode auch Wasserstoffsuperoxyd aus; das letztere entsteht auch ohne Strom aus in so concentrirter Schwefelsäure gelöster Ueberschwefelsäure (308, 312).

Die Salze der Ueberschwefelsäure sind neuerdings von Marshall (Trans. of the chemic. society. 1891, 771) untersucht worden.

Thioschwefelsäure*), Unterschweflige Säure, $H_2S_2O_3$, $SO_2\langle{}^{OH}_{SH}$ (1), ist nur in Salzen bekannt; setzt man zu der Lösung eines thioschwefelsauren Salzes eine stärkere Säure, so tritt nach kurzer Zeit Zersetzung in Schwefel und schweflige Säure ein: $H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S$ (1, 2, 2a); die Unbeständigkeit der Thioschwefelsäure drückt sich auch in ihrer Bildungswärme aus, indem dieselbe negativ ist; bei der Bildung des Anhydrids S_2O_2 aus SO_2 und S und Lösen in Wasser würden 1570 Cal., bei der Bildung des Hydrats aus gelöstem H_2SO_3 und S 9270 Cal. verbraucht werden. Die Bildungswärme des Hydrats aus den Elementen ist positiv, da die des Wassers hinzukommt, nämlich (S_2, O_3, H_2aq) 137860 Cal. Bei der Oxydation der unterschwefligen Säure zu Schwefelsäure werden 215300 Cal. entwickelt (3).

Thioschwefelsäure-Salze entstehen auf mannigfache Weise; durch Kochen von neutralen schwefligsauren Alkalisalzen oder von Alkalilauge oder Kalkmilch mit Schwefel; beim Schmelzen von Alkali-Hydraten oder Carbonaten mit Schwefel; ferner wenn man die Polysulfurete des Natriums, Kaliums, Ammoniums, Calciums in Lösung der Einwirkung von Luft, Schwefeldioxyd oder von Kaliumchromat aussetzt (4); durch Behandlung eines Gemisches von Natriumsulfid und Natriumsulfit mit Jod (5); durch Wasserabgabe aus hydroschwefligsaurem Natrium, $2NaHSO_2 = Na_2S_2O_3 + H_2O$.

Thioschwefelsäure entsteht in geringer Menge bei Einwirkung von Wasserdampf auf geschmolzenen Schwefel (6).

Die Alkalisalze der Thioschwefelsäure sind in Wasser leicht löslich, ebenso das Calcium- und Strontiumsalz, während das Baryum- und das Bleisalz schwer löslich sind. Die unlöslichen resp. schwer löslichen Salze werden meistens von Lösungen der unterschwefligsauren Alkalien zu Doppelsalzen gelöst.

Beim Glühen ihrer Salze wird die Thioschwefelsäure zerstört.

In den Lösungen der Thiosulfate bringt Zinnchlorür allmählich einen braunen Niederschlag hervor; Kupferoxydsalz reagirt nur in der Wärme unter Ausscheidung von Schwefelkupfer und Bildung von Schwefelsäure-Salz; Quecksilberoxydulnitrat erzeugt sogleich einen schwarzen; salpetersaures Quecksilberoxyd einen citronengelben; Silbernitrat einen weissen, schnell gelb, braun, schwarz werdenden

---

*) 1) DRECHSEL, Journ. pr. Chem. (2) 4, pag. 20. 1a) LANDOLT, Ber. 16, pag. 2958. 2) MÜLLER-ERZBACH, Ber. 20, pag. 2974. 2a) PICKERING, Chem. News 44, pag. 1150. 3) THOMSEN, Ber. 1873, pag. 1533. 4) DÖPPING u. KESSLER, Ber. 1874, pag. 1157. 5) SPRING, POGG. Ann. 74, pag. 275. 6) MYERS, Ann. Chem. 129, pag. 351. 7) KESSLER, POGG. Ann. 74, pag. 269. 8) BUCHANAN, Ber. 1870, pag. 485. 9) cf. MAUMENÉ, Compt. rend. vom 18. August 1879. 10) EDER u. ULM, Monatsh. f. Chem. 3, pag. 197. 11) HÖNIG u. ZATZEK, Ber. 19, pag. 229; GLÄSER, Mon. Chem. 7, pag. 651; HÖNIG, Mon. Chem. 6, pag. 492; 7, pag. 48; BRÜGELMANN, Ztg. anal. Chem. 23, pag. 24. 12) HÖNIG u. ZATZEK, Mon. Chem. 4, pag. 738. 13) SALZER, Ber. 19, pag. 1696. 14) MATTHIEU-PLESSY, Compt. rend. 101, pag. 59. 15) L. L. DE KONINK, Ztg. anal. Chem. 26, pag. 26. 16) ORLOWSKY, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1883 (1) pag. 32; Ber. 16, pag. 807 Ref. 17) VORTMANN, Mon. Chem. 7, pag. 418. 18) SPRING u. BOURGEOIS, Bull. soc. chim. 46, pag. 151. 19) SOKOLOW u. MALTSCHEWSKI, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 1881, Bd. I, pag. 169; Ber. 14, pag. 2058. 19a) FORDOS u. GÉLIS, Journ. pharm. (3) 36, pag. 113. 20) R. OTTO, Ann. Chem. 147, pag. 187. 21) SPRING, Ber. 1874, pag. 1157. 22) THOMSEN, Ber. 1873, pag. 1533. 23) THOMSEN, Ber. 11, pag. 1021. 24) KLÜSS, Ann. Chem. 246, pag. 179 u. 284. 25) GEUTHER, Ann. Chem. 226, pag. 232. 26) MENDELEJEFF, Ber. 1870, pag. 871; cf. MICHAELIS, Ann. Chem. 170, pag. 37. 27) MENDELEJEFF, Ber. 1873, pag. 871. 28) MICHAELIS, Ann. Chem. 170, pag. 31. 29) SPRING, Ber. 1873, pag. 1108.

Niederschlag. Eisenchloridlösung erzeugt eine dunkel violette Färbung, die beim Erhitzen schnell, in der Kälte langsam verschwindet. Bleiacetat und Baryumchlorid in concentrirter Lösung fällen weiss; Quecksilbercyanid giebt bei Abwesenheit freier Säure, nur bei anhaltendem Kochen, einen geringen schwarzen Niederschlag. Frisch gefälltes Chlor- und Jodsilber, sowie Jodquecksilber (10) werden von thioschwefelsaurem Alkali gelöst.

Kocht man eine mit Quecksilbercyanid vermischte Lösung eines Thiosulfates. indem man tropfenweise so lange Salpetersäure hinzufügt, als noch ein gelber Niederschlag entsteht, bis derselbe schwarz geworden ist, so entstehen unter Entweichen von Cyanwasserstoff Schwefelsäure und Schwefelquecksilber (7).

Jod führt die Thioschwefelsäure-Salze in Tetrathionate über (9).

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehen Chlormetall, Thionylchlorür, Phosphor, Oxychlorid und Phosphorsulfochlorid (?) (8).

Durch Oxydationsmittel wie Salpetersäure, Kaliumchlorat und Salzsäure, Kaliumpermanganat (11) entstehen Sulfate, bei Anwendung von Permanganat in essigsaurer Lösung Dithionsäure (12).

Mit wenig Kaliumarsenit versetzte Natriumthiosulfatlösung wird durch Salzsäure in Pentathionsäure übergeführt (13).

Essigsäure wirkt wenig zersetzend auf Thiosulfate ein (14).

Behandelt man unterschwefligsaures Alkali bei Gegenwart von Kali- oder Natronlauge mit Aluminium, so entstehen Alkalisulfide: $Me_2S_2O_3 + 2NaOH + 2H = Me_2SO_3 + Na_2S + 2H_2O$ (15).

Beim Glühen der Thiosulfate (s. o.) entsteht aus den Alkalisalzen ein Gemenge von Sulfat und Schwefelmetall; andere Salze geben Schwefel und Schwefelwasserstoff aus mit Zurücklassung von Sulfat und Schwefelmetall. Selbst die siedenden Lösungen der Salze entwickeln Schwefelwasserstoff unter Bildung von Sulfat; ist das Metall des Salzes durch Schwefelwasserstoff fällbar, so fällt Schwefelmetall aus. Es ist daher vorgeschlagen, das unterschwefligsaure Ammonium oder Natrium als Ersatz für Schwefelwasserstoff beim allgemeinen Gange der qualitativen Analyse zu gebrauchen (16, 17).

Die Thiosulfate oder Hyposulfite sind leicht zu erkennen, wenn man zu ihren Lösungen verdünnte Mineralsäure setzt; es tritt nach kurzer Zeit Trübung

30) Langlois, Compt. rend. 10, pag. 461; Journ. pr. Chem. 20, pag. 61; Ann. chim. phys. (2) 79, pag. 77; Ann. Chem. 40, pag. 102; Compt. rend. 62, pag. 842; Zeitschr. Chem. 9, pag. 248. 31) Pelouze, Ann. chim. phys. 79, pag. 85. 32) Sainte-Pierre, Compt. rend. 62, pag. 632. 33) Chancel u. Diacon, Journ. pr. Chem. 90, pag. 35. 34) cf. Rathke, Journ. pr. Chem. 95, pag. 11. 35) Spring, Ber. 1874, pag. 1157. 36) Spring, Ber. 1873, pag. 1108. 37) Spring u. Levy, Bull. de l'Acad. royal. de Belge 42, pag. 108. 38) Fordos u. Gélis, Compt. rend. 15, pag. 920; Ann. Chem. 44, pag. 217; Ann. chim. phys. (3) 8, pag. 349. 39) Klobukow, Ber. 18, pag. 1869; Eliasberg, Ber. 19, pag 322. 40) Fock u. Klüss, Ber. 23, pag. 2429. 41) Chancel u. Diacon, Journ. pr. Chem. 90, pag. 55. 42) Vivian Lewes, Chem. Soc. J. 1882, pag. 300. 43) Fordos u. Gélis, Ann. de Chim. 28, pag. 210; dagegen Smith u. Fakamatsu, Ber. 15, pag. 1440. 44) Wackenroder, Ann. Chem. 60, pag. 189; Arch. f. Pharm. 47, pag. 372; 48, pag 440; 85, pag. 9. 45) Spring, Ber. 12, pag. 2254; 13, pag. 924; 15, pag. 2618; dagegen Kessler, Ber. 13, pag. 424; Takamatsu u. Smith, Ber. 13, pag. 1976. 46) Debus, Ann. Chem. 244, pag. 76. 47) Fock u. Klüss, Ber. 23, pag. 2431. 48) Shaw, Chem. Soc. J. 43, pag. 351; Th. Curtius, Journ. pr. Chem. (2) 24, pag. 225; Smith, Chem. Soc. J. 43, pag. 355; Lewes, Chem. Soc. J. 39, pag. 68; Lenoir, Ann. Chem. 62, pag. 253; Plessy, Compt. rend. 21, pag. 473; Ann. Chem. Phys. 20, pag. 162.

durch sich ausscheidenden Schwefel und Geruch nach Schwefeldioxyd ein; die Lösung giebt alle Reactionen der schwefligen Säure.

Die charakteristischen Reactionen der Thiosulfate sind (s. o.) bereits besprochen.

Um schwefligsaures und thioschwefelsaures Alkali neben Schwefelalkali nachzuweisen, fällt man das letztere durch Zinksulfat, filtrirt vom Schwefelzink nnd prüft das Filtrat auf Thioschwefelsäure durch Zusatz von Säure und durch die Silberreaction; aut schweflige Säure (s. d.) mit Nitroprussidnatrium.

Quantitativ bestimmt man Thioschwefelsäure in neutraler Lösung oder neben sauren Alkalicarbonaten durch Jodlösung, mit Stärke als Indicator; sie gehen dabei quantitativ in tetrathionsaure Salze über.

Man kann sie auch durch Bromwasser oder alkalisches Wasserstoffsuperoxyd zu Schwefelsäure oxydiren und diese gewichtsanalystisch bestimmen.

Dithionsäure, Unterschwefelsäure, $H_2S_2O_6 = \begin{matrix} SO_2 \cdot OH \\ | \\ SO_2 \cdot OH \end{matrix}$ (26), wurde im Jahre 1819 von GAY-LUSSAC und WELTER entdeckt; sie existirt in Lösung und in Salzen. Man erhält sie neben Schwefelsäure (18) durch Einwirkung von Braunstein auf wässrige schweflige Säure; von verdünnter Jodjodkaliumlösung auf eine verdünnte Lösung von Natriumdisulfit (19, cf. 18); ferner von Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung auf Thiosulfate (12, 19a), sowie auf schwefligsaure und trithionsaure Salze (19a).

Darstellung. Sehr fein gepulvertes Mangansuperoxyd wird mit kaltem Wasser angerieben, und in diese Suspension Schwefeldioxyd unter Kühlung geleitet; man filtrirt und giebt zum Filtrate bis zur eben alkalischen Reaction Baryt oder Schwefelbaryum; man erhält so nach dem Filtriren eine Lösung von dithionsaurem Baryum, $BaS_2O_6 + 2H_2O$, das man durch Eindampfen schön krystallisirt gewinnt. Das Baryumsalz zerlegt man nun mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt vom ausgeschiedenen Baryumsulfat ab und verdunstet das Filtrat im Vacuum.

Man erhält so eine Lösung von 1.347 spec. Gew.; eine grössere Concentration ist nicht zu erreichen, da sonst Zersetzung in Schwefelsäure und Schwefeldioxyd eintritt. Auch beim Eindampfen der verdünnten Lösung erfolgt Zersetzung in demselben Sinne. An der Luft oxydirt sich die Lösung langsam zu Schwefelsäure; dasselbe wird erreicht durch Salpetersäure, Chlor, Kaliumchlorat und Salzsäure, Mangansuperoxyd.

Von nascirendem Wasserstoff wird sie auch bei 0° zu schwefliger Säure reducirt, ohne vorher zu zerfallen (20, 21).

Die Bildungswärme der Unterschwefelsäure aus Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Wasser ($2SO_2$, O, aq) beträgt pro Molekül 68950 Cal., die aus gelöster schwefliger Säure und Sauerstoff 53550 Cal., die aus ihren Elementen (S_2, O_6, H_2, aq) 279450 Cal. Bei der Bildung aus gelöster Schwefelsäure und schwefliger Säure (SO_3aq, SO_2aq) würden 10080 Cal. verbraucht werden; ebenso viel werden auch beim Zerfallen der Säure entwickelt (22).

Die Lösungswärme der Dithionate (23).

Die Salze, Dithionate, werden sehr leicht durch Wechselzersetzung aus unterschwefelsaurem Baryum und Sulfaten erhalten; sie sind in Wasser löslich; die Alkali- und Erdalkaliverbindungen sind sowohl trocken wie in Lösung sehr beständig, während die meisten Metallsalze in verdünnten Lösungen beim Kochen, in stark concentrirten bei weit niedrigerer Temperatur (manche schon bei 50°) Schwefeldioxyd entwickeln. Einige Salze sind in fester Form überhaupt nicht darstellbar, andere in diesem Zustande sehr unbeständig (24, 25).

Beim Glühen geben die Salze Schwefeldioxyd ab und es bleibt neutrales Sulfat zurück, z. B. $K_2S_2O_6 = SO_2 + K_2SO_4$. (Charakteristisch!)

Trithionsäure, $H_2S_3O_6$ (27, 28, 29, 46), wurde 1842 von LANGLOIS (30) entdeckt; sie besteht nur in Lösung und in Salzen. In letzterer Form entsteht sie durch Digestion bei 50—60° von saurem, schwefligsaurem Kali in concentrirter Lösung mit Schwefelblumen: $6KHSO_3 + S_2 = 2K_2S_3O_6 + K_2S_2O_3 + 3H_2O$ (31); auch durch Erhitzen einer verdünnten Lösung von saurem, schwefligsaurem Kalium sowie bei langem Aufbewahren derselben in zugeschmolzenem Glasrohre (32); durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf eine Lösung von Kaliumthiosulfat: $3SO_2 + 2K_2S_2O_3 = 2K_2S_3O_6 + S$; beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Lösung von Schwefelkalium (33, 34); durch Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Natrium (35): $Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_3O_6 + 2NaJ$; beim Kochen einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium-Quecksilber oder von Kaliumsilberhyposulfit: $HgNa_2(S_2O_3)_2 = HgS + Na_2S_3O_6$; $2AgKS_2O_3 = Ag_2S + K_2S_3O_6$; bei der Einwirkung von Schwefelmonochlorid auf eine Lösung von neutralem, schwefligsaurem Kalium (36); sowie beim Zersetzen von Thiosulfat durch eine nicht oxydirende Säure, z. B. Schwefelsäure (37).

Aus dem Kaliumsalze kann man durch Ueberchlorsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure das Kalium ausfällen und so eine wässrige Lösung der Trithionsäure gewinnen. Dieselbe ist farb- oder geruchlos, schmeckt sauer und gleichzeitig etwas herbe und bitter. Concentriren lässt sich die Lösung selbst im Vacuum bei 0° nicht; es findet dabei stets wenigstens theilweise Zersetzung statt. In der Wärme zerfällt die Lösung rasch in Schwefeldioxyd, Schwefel und Schwefelsäure. Chlor- und Jodsäure, die ohne Wirkung auf das Kaliumsalz sind, reagiren auf die Säure lebhaft. Chlor führt sie in Schwefelsäure über; beim Kochen mit Aetzalkalien entstehen schwefligsaures und unterschwefligsaures Alkali (38); durch Natriumamalgam dieselben Produkte (35); Kaliumsulfuret führt die Salze ohne Schwefelabscheidung in Thiosulfate über: $K_2S_3O_6 + K_2S = 2K_2S_2O_3$.

Wird zu der Lösung der Säure (oder der Salze) überschüssiges Kupfersulfat gefügt und erhitzt, so entstehen Schwefelkupfer und Schwefeldioxyd (36); Quecksilberoxydulnitrat erzeugt sogleich einen schwarzen Niederschlag, der bei Anwendung von viel Mercuronitrat bei längerem Stehen vollkommen weiss wird (charakteristisch!); Quecksilberchlorid erzeugt einen weissen Quecksilbercyanid einen in der Kälte allmählich, in der Wärme schnell schwarz werdenden gelben, Silbernitrat einen sich schnell schwärzenden, weissen Niederschlag.

Tetrathionsäure, $H_2S_4O_6$ (27, 28, 46), wurde 1843 von FORDOS und GÉLIS entdeckt (38). Sie ist ebenfalls nur in Lösung und in Salzen bekannt; hier sind die Salze weniger beständig als die gelöste Säure, da starke Basen dieselben leicht unter Abscheidung von Schwefel in trithionsaure Salze überführen.

In Form von Salzen entsteht die Tetrathionsäure beim Zusammenreiben von unterschwefligsaurem Alkali und Jod, Zufügen einer geringen Menge Wasser und Eintragen des Syrups in Alkohol (39, 40); durch längere Einwirkung von Jod auf unterschwefligsaures Blei; von Schwefelsäure auf ein Gemenge von unterschwefligsaurem Blei und Bleisuperoxyd (41) oder von Bleisuperoxyd auf eine fast siedende Lösung von Pentathionsäure (41); sowie durch Reaction von unterschwefligsauren Salzen mit Ferri- und Cuprisalzen, von Kaliumpermanganat, Hypochloriten oder einer Lösung von Kaliumchlorat in Schwefelsäure (37).

Die freie Säure erhält man in Lösung durch Zersetzen des Bleisalzes mit

verdünnter Schwefelsäure (nicht Schwefelwasserstoff); die Lösung lässt sich durch Eindampfen im Wasserbade, dann im Vacuum über Schwefelsäure bedeutend concentriren. Sie ist farb- und geruchlos und schmeckt sehr sauer; verdünnt kann sie, ohne Zersetzung zu erleiden, gekocht werden; die concentrirte Lösung zersetzt sich dabei in Schwefel, Schwefeldioxyd und Schwefelsäure.

Die Bildungswärme der Tetrathionsäure beträgt für ($2SO_2$, O, S_2aq) pro Mol. 62820 Cal., für ($2SO_2$, aq, O, S_2) 47420 Cal.; die des hypothetischen Anhydrids aus den Elementen und Lösen in Wasser (S_4, O_5, aq) 204960 Cal. und die der Säure aus den Elementen (S_4, O_6, H_2, aq) 137860 Cal. (22).

Salz- und Schwefelsäure verändern die Säure in der Kälte nicht; in der Wärme wird durch Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt; Salpetersäure und Chlor wirken stark oxydirend.

Ueberschüssiges Kupfersulfat giebt, mit der Lösung der Säure längere Zeit gekocht, einen schwarzen, Sublimat erzeugt allmählich einen gelblichen Niederschlag; Mercuronitrat im Ueberschuss giebt eine gelbe Fällung, die nach einiger Zeit weiss wird und sich beim Kochen nicht verändert, bei Ueberschuss von Tetrathionsäure wird der dunkler gelb gefärbte Niederschlag bei längerem Stehen schwarz; Quecksilbercyanid giebt allmählich einen gelben, in der Kälte nach einigen Tagen, in der Hitze sogleich sich schwärzenden Niederschlag; und eine Lösung von salpetersaurem Silber ruft eine weisse, bald sich schwärzende Fällung hervor.

Behandelt man Tetrathionsäure mit Kaliumamalgam bis zur schwach alkalischen Reaction, so entsteht nur Kaliumthiosulfat (35); bei grösserem Ueberschuss von Amalgam auch noch Schwefelkalium (42).

Ebenso wird aus dem Kaliumtetrathionat durch Schwefelwasserstoff (42) oder Kaliumsulfuret unterschwefligsaures Kalium; Kalihydrat erzeugt schwefligsaures und unterschwefligsaures Salz (42, 43).

Die Salze der Tetrathionsäure sind in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich, so dass sie durch letzteren aus wässriger Lösung gefällt werden.

Pentathionsäure, $H_2S_5O_6$ (27, 28), wurde von WACKENRODER 1845 entdeckt (44); ihre Existenz wurde eine Zeit lang angezweifelt (45), schliesslich von DEBUS (46) sichergestellt. Dieselbe existirt nur in Salzen (47, 48); sie ist in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit neben Schwefel, Schwefelsäure und verschiedenen Polysulfiden enthalten und entsteht auch durch Einwirkung von Salzsäure auf mit Kaliumarsenit versetzte, dünne Thiosulfatlösung (13).

Darstellung. Die WACKENRODER'sche Flüssigkeit erhält man, wenn man bei einer Temperatur von wenigen Graden über 0° in eine fast gesättigte Lösung von Schwefeldioxyd in Wasser 2—3 Stunden einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff leitet, die Flüssigkeit 24—48 Stunden im Dunkeln stehen lässt, wieder in derselben Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt, wieder stehen lässt u. s. f., bis nach 10—14 Tagen die Flüssigkeit nach 10—12 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr Geruch nach Schwefeldioxyd zeigt. Man concentrirt nun bei 35° und filtrirt den Schwefel ab, neutralisirt vorsichtig mit Kalilauge oder giebt die berechnete Menge Kaliumacetat hinzu und verdunstet die klare Flüssigkeit an der Luft oder im Vacuum; die restirende Salzmasse, ein Gemenge von tetrathionsaurem und pentathionsaurem Kalium, wird aus noch nicht 50° warmer, 1 proc. Schwefelsäure umkrystallisirt, wodurch die beiden Salze von einander getrennt werden.

Das in Prismen oder Tafeln (47) krystallisirende Kaliumsalz, $2K_2S_5O_6 + 3H_2O$, kann man, ohne dass es zersetzt wird, nur gepulvert und durch verdünnten Alkohol von eingeschlossenem Wasser befreit, im Exsiccator aufbewahren; die wässrige Lösung zerfällt beim Aufbewahren ebenfalls unter Abscheidung von Schwefel;

der Zerfall wird durch Salz- und Schwefelsäure verhindert, durch Essigsäure aufgehalten.

Das Kupfersalz, $CuS_5O_6 + 4H_2O$, bildet kleine, blaue Prismen.

Charakteristisch für Pentathionsäure ist, dass ammoniakalische Silberlösung starke Braunfärbung und allmählich schwarze Fällung giebt (Unterschied von Tri- und Tetrathionaten, verdünntem Kaliumthiosulfat und Ammoniumsulfit), sowie dass Kalilauge eine Fällung von Schwefel hervorruft (Unterschied von Thiosulfat, Tri- und Tetrathionat).

Hexathionsäure, $H_2S_6O_6$, findet sich ebenfalls in WACKENRODER's Flüssigkeit (46); sie wird als Kaliumsalz, $K_2S_6O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$, gewonnen, wenn man die Mutterlaugen vom Kaliumtetra- und pentathionat mit Kaliumacetat versetzt und eindunstet. Die wässrige Lösung des Hexathionats zersetzt sich selbst nach Ansäuern mit Schwefelsäure, beim Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur unter Schwefelabscheidung (Unterschied von Penta- und Tetrathionaten).

Der Schwefel verbindet sich mit Arsen zu Arsensulfür oder Zweifach-Schwefelarsen, As_2S_2; Arsensulfid oder Dreifach-Schwefelarsen, As_2S_3, und zu Arsensupersulfid oder Fünffach-Schwefelarsen.

Arsensulfür*), Zweifach-Schwefelarsen, Arsendisulfid, rothes Schwefelarsen, rothes Rauschgelb, Realgar, Sandarach, As_2S_2, findet sich in der Natur und krystallisirt in schiefen, rhombischen Prismen des zwei- und eingliedrigen Systems, besitzt eine rubin- oder morgenrothe Farbe und ist mehr oder weniger durchscheinend. Spec. Gew. = 3·5—3·6.

Künstlich kann man es erhalten durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel in dem durch die Formel angezeigten Verhältniss, oder von Arsentrisulfid mit Arsen oder von Schwefel mit Arsentrioxyd; das Produkt ist rubinroth und durchsichtig, leicht schmelzbar und erstarrt krystallinisch. Krystallisirt kann man es durch Erhitzen mit Natriumbicarbonatlösung im Einschmelzrohr auf 150° erhalten (1).

An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Schwefeldioxyd und Arsentrioxyd; Salpetersäure oxydirt zu Schwefelsäure und Arsensäure; es löst sich schwer in den Lösungen der Alkalimetallsulfurete. Durch den galvanischen Strom von 26 BUNSEN-Elementen wird es in die Elemente zerlegt, die beide verbrennen (2).

Mit Schwefelmetallen vereinigt es sich zu schlecht charakterisirten, meist braunrothen, nicht oder schwer löslichen Verbindungen.

---

*) 1) SÉNARMOUT, Ann. chim. phys. (3) 82, pag. 129; Ann. Chem. 80, pag. 217. 2) LAPSCHIN-TICHANOWITSCH, Chem. Centr. (2) 6, pag. 613. 3) OSSIKOWSZKY, Journ. pr. Chem. (2) 22, pag. 323. 4) SCHNEIDER, Journ. pr. Chem. (2) 23, pag. 486. 5) ROSE, POGG. Ann. 90, pag. 565. 6) ROSE, Pharm. Centr. 1853, pag. 593. 7) FIELD, Chem. News 3, pag. 114. 8) FUCHS, Ztg. anal. Chem. 1, pag. 189. 9) BERZELIUS, POGG. Ann. 2, pag. 145. 10) WÖHLER u. DEVILLE, Ann. chim. phys. (3) 52, pag. 90; Ann. Chem. 105, pag. 72. 11) FREMY, Ann. chim. phys. (3) 38, pag. 312; Compt. rend. 35, pag. 27; 36, pag. 178; Ann. Chem. 84, pag. 227. 12) SKOBLIKOFF u. BARLOFF, Jahresb. 1854, pag. 301. 13) DUMAS, POGG. Ann. 57, pag. 604. 14) SCHULZE, Ber. 13, pag. 1862; 16, pag. 2066; Journ. pr. Chem. N. F. 22, pag. 113; ISAMBERT, Compt. rend. 96, pag. 1628 u. 1771; cf. dagegen LEMOINE, Compt. rend. 96, pag. 1630. 15) LEMOINE, Bull. soc. chim. (2) 1, pag. 407; Ann. Chem. Suppl. 3, pag. 241. 15a) ISAMBERT, Compt. rend. 96, pag. 1499. 16) RAMME, Ber. 12, pag. 940 u. 1350. 17) REBS, Ann. Chem. 246, pag. 367. 18) KEKULÉ, Ann. Chem. 90, pag. 310. 19) MICHAELIS, Ann. Chem. 164, pag. 22. 20) SERULLAS, Ann. chim. phys. (2) 42, pag. 25; POGG. Ann. 17, pag. 101. 21) BERZELIUS, Ann. Chem. 46, pag. 129 u. 255. 22) ISAMBERT, Compt. rend. 102, pag. 1386

Das im Handel vorkommende »rothe Arsenikglas«, »Arsenikrubin« oder »Rubinschwefel«, welches durch Destillation eines Gemenges von Arsenkies und Schwefelkies oder durch Zusammenschmelzen des so erhaltenen rohen Destillats mit Schwefel oder Arsen hergestellt wird, hat keine constante Zusammensetzung.

Arsentrisulfid, gelbes Schwefelarsen, Rauschgelb, Auripigment, Operment, As_2S_3, findet sich ebenfalls in der Natur, sowohl krystallisirt in schiefen, rhombischen Prismen des zwei- und eingliedrigen Systems, als auch in aus goldgelben, biegsamen Blättern bestehenden Massen; man erhält es durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine saure Lösung von arseniger oder von Arsensäure als schön citronengelben Niederschlag. Das Arsentrisulfid schmilzt leicht und verdampft bei höherer Temperatur.

Durch Oxydationsmittel wird das Arsentrisulfid in höhere oder niedere Oxydations-Stufen seiner Elemente übergeführt; auch in Berührung mit faulenden, organischen Substanzen wird es theilweise zu arseniger, in geringen Mengen sogar zu Arsensäure oxydirt (3); durch Chlor wird es zu Arsenchlorid.

Es verbindet sich mit Jod in mehreren Verhältnissen (4).

Leitet man seine Dämpfe über glühendes Eisen, Silber oder andere Metalle, so entziehen ihm diese den Schwefel und Arsen wird frei; bei Ueberschuss von Metall entsteht Arsenmetall. Leitet man sie über glühenden Kalk, so entsteht Arsen und arsensaures Calcium. Schmilzt man Arsentrisulfid mit saurem Kaliumsulfat zusammen, so löst es sich unter Aufbrausen und Entwicklung von Schwefeldioxyd auf, und man erhält ein Gemenge von Kaliumarsenit und Kaliumsulfat.

Erhitzt man Arsensulfid mit Kaliumcarbonat zum Schmelzen in einer Glasröhre, so setzt sich Arsen als Spiegel ab, und man erhält einen aus Arsenpentasulfid und arsensaurem Salz bestehenden Rückstand; beim Erhitzen von Arsensulfid und Kaliumcarbonat mit Kohle oder im Wasserstoffstrom erhält man einen stärkeren Arsenspiegel, weil das arsensaure Salz des Rückstandes reducirt wird. Sulfarseniat bleibt unzersetzt (5).

Erhitzt man in einem Reagircylinder ein Gemenge von Arsensulfid, Alkalicarbonat und Cyankalium, so wird nach FRESENIUS alles, nach ROSE (5) nur ein Theil des Arsens reducirt; es bildet sich nach letzterem Rhodankalium und gleichzeitig ein Sulfosalz des Arsens, welches der Einwirkung des Cyankaliums wiedersteht; deshalb giebt mit überschüssigem Schwefel und Cyankalium gemengtes Schwefelarsen keinen Arsenspiegel (6).

Kocht man Schwefelarsen mit einer concentrirten Lösung von Alkalicarbonat, so erhält man ein klares Filtrat, nach einiger Zeit einen kermesbraunen Nieder-

---

23) MAI, Ann. Chem. 265, pag. 192. 24) SEILER, Inauguraldissertation Göttingen 1876; s. a. DERVIN, Bull. soc. chim. (2) 41, pag. 433; Jahresb. 1884, pag. 363. 25) HITTORF, POGG. Ann. 126, pag. 196. 26) GOLDSCHMIDT, Ber. 1882, pag. 303. 27) V. u. C. MEYER, Ber. 1879, pag. 610. 28) WEBER, Jahresb. 1859, pag. 80. 29) RATHKE, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 57. 30) KUBIERSCHKY, Journ. pr. Chem. (2) 31, pag. 93. 31) BÖTTINGER, Ber. 1878, pag. 1352. 32) GLADSTONE, Jahresb. 1849, pag. 244. 33) BAUDRIMONT, Jahresb. 1861, pag. 138; Ann. chim. phys. (4) 2, pag. 58. 34) MICHAELIS, Ber. 1871, pag. 777; 1872, pag. 4; Ann. Chem. 164, pag. 36. 35) WÖHLER u. HILLER, Ann. Chem. 93, pag. 274. 36) CARIUS, Ann. Chem. 112, pag. 190; 119, pag. 291; RATHKE, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 57. 37) HENRY, Ber. 1869, pag. 638. 38) WEBER u. THORPE, Zeitschr. Chem. 1871, pag. 467. 39) CHEVRIER, Jahresb. 1866, pag. 115. 40) FLEMMING, Ann. Chem. 145, pag. 56. 41) THORPE, Jahresb. 1881, pag. 20. 42) THORPE u. DYXON, Chem. Soc. J. 41, pag. 297.

schlag, der eine Verbindung von Arsensulfür mit Schwefelkalium darstellt; in der Lösung bleibt Arsenpersulfidkalium.

Alkalische Lösungen des Arsentrisulfids werden durch Kochen mit Metallsalzen (Blei, Silber etc.) in der Weise zersetzt, dass sich Schwefelmetall abscheidet und das Arsen als arsenige oder Arsensäure in Lösung geht.

In verdünnter Salzsäure ist Arsentrisulfid unlöslich; beim Kochen mit concentrirter Salzsäure verflüchtet es sich z. Thl. als Chlorarsen. Auch durch anhaltendes Kochen mit Wasser soll es unter Bildung von Schwefelwasserstoff und arseniger Säure Zersetzung erleiden (7).

In Alkalien ist das Schwefelarsen leicht, aber unter Zersetzung löslich; es entstehen Arsenite und Sulfarsenite z. B.

$$2As_2S_3 + 4KOH = \underset{\text{Kalium-arsenit}}{KAsO_2} + \underset{\text{Kalium-sulfarsenit}}{3KAsS_2} + 2H_2O.$$

Arsenpentasulfid, Arsensupersulfid, Arsenpersulfid, As_2S_5, entsteht durch Zusammenschmelzen von Arsentrisulfid (1 Mol.) mit (2 Mol.) Schwefel; sowie durch Uebersättigen einer verdünnten Lösung von Natriumsulfarseniat mit Salzsäure (8).

Es ist ein gelbes, leicht schmelzbares und bei Luftabschluss ohne Zersetzung sublimirbares Pulver, das sich in Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen zu Sulfarseniaten löst.

Das Arsentrisulfid kann als Anhydrid der sulfarsenigen Säure, H_3AsS_3 — entsprechend der arsenigen Säure, H_3AsO_3 — aufgefasst werden; dieselbe existirt nur in Salzen, die bei der Auflösung von Dreifach-Schwefelarsen in Kaliumsulfhydrat entstehen.

Durch Lösen von Arsentrisulfid in Metallsulfiden oder durch Wechselzersetzung von löslichen Sulfarseniten mit Metallsalzlösungen entstehen Salze der im freien Zustande ebenfalls nicht bekannten Säure $H_4As_2S_5$.

Das dem Arsenpentasulfid entsprechende Hydrat, die Sulfarsensäure, H_3AsS_4, sowie die sich davon ableitende Pyrosulfarsensäure, $H_4As_2S_7$, und Metasulfarsensäure, $HAsS_4$, sind ebenfalls nur in Form von Salzen bekannt. Auch die Arsensulfosäure, As·SO·OH, existirt nicht in freiem Zustande.

Borsulfid, Schwefelbor, B_2S_3, entsteht beim Glühen von Bor in Schwefeldampf (9) oder in Schwefelwasserstoff ohne merkliche Feuererscheinung; beim Erhitzen von Bor mit Schwefelblei (10); beim Behandeln von Borsäure mit Kohle und Schwefelkohlenstoff (11) oder von borsauren Salzen mit Schwefelkohlenstoff bei höherer Temperatur (12). — Das gebildete Borsulfid wird entweder in gut gekühlten Vorlagen aufgefangen oder setzt sich als Sublimat an den kälteren Stellen des Gefässes ab.

Es stellt eine weisse, glasartige Masse (10), bisweilen seideglänzende Krystallbüschel (11) dar und besitzt einen stechenden, die Augen reizenden Geruch. Es ist im Wasserstoffstrom flüchtig; wird durch Wasser in Borsäure und Schwefelwasserstoff und durch Alkohol oder Aether in schwefelhaltige Verbindungen zersetzt.

Dumas erklärt das Vorkommen der Borsäure in vulcanischen Gegenden durch Zersetzung unterirdischer Lager von Borsulfid mittelst Wasserdampf (13).

Phosphor verbindet sich mit Schwefel zu folgenden Verbindungen:
Phosphorsesquisulfid, P_4S_3,
Phosphortrisulfid, P_2S_3,
Phosphortetrasulfid, $P_2S_4 = PS_2 = P_3S_6$,
Phosphorpentasulfid, P_2S_5.

Durch Zusammenschmelzen von gelbem Phosphor und Schwefel unter Wasser, Alkohol oder Steinöl erhält man aus Phosphor und Schwefel bestehende Flüssigkeiten, die man früher für Verbindungen der Form P_4S und P_4S_2 hielt, die in neuerer Zeit aber als Gemenge angesehen werden (14).

Phosphorsesquisulfid, Anderthalbfach-Schwefelphosphor, Tetraphosphor-Trisulfid, P_4S_3, entsteht beim Zusammenschmelzen von 4 At. rothem Phosphor mit 3 At. Schwefel in einem Kolben mit langem, weitem Halse, der mit einem weiten, unter Quecksilber tauchenden Rohre versehen ist (15, 15a), ferner beim Erhitzen von Phosphor und Schwefel mit Schwefelkohlenstoff im Einschmelzrohr auf höhere Temperatur (bis 260°) (16); durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von 33·8 Grm. rothem Phosphor und 26·2 Grm. Schwefelblumen im Kohlenoxydstrom und Auslaugen des Produktes mit Schwefelkohlenstoff (17); sowie beim Erhitzen des Triphosphorhexasulfids mit gelbem Phosphor auf 320° (16).

Das Sesquisulfid krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff — worin es leicht löslich ist, — Phosphortrichlorid oder -sulfochlorid in geraden, rhombischen Säulen von 81° 30' (15); derben, aufgesetzen Pyramiden (16). Spec. Gew. = 2·00 bei 11°. Schmp. 167° (15, 16), 165° (17); Siedep. 380°; 230—240° unter 11 Millim. Druck (23), sublimirt schon unter 300° (15a); die Dampfdichte wurde zu 7·9 gefunden (ber. 7·62) (15a); die Bildungswärme $P_4 + S_3$ ist = 36·8 Cal. Es verbrennt bei 100° langsam zu Schwefeldioxyd und Phosphorsäure; siedendes Wasser bildet langsam Schwefelwasserstoff und phosphorige Säure; Alkohol und Aether lösen es unter Zersetzung; Schwefelsäure und Salzsäure sind in der Kälte ohne Einwirkung; feuchtes Chlor erzeugt Schwefelsäure und Phosphorsäure; Salpetersäure und Königswasser wirken ruhig darauf ein; es löst sich im Schwefelkalium wahrscheinlich zu Doppelverbindungen; wässrige Kalilauge zerlegt es unter Entbindung von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff zu Schwefelkalium und phosphorigsaurem Kali; Bleihydroxyd zersetzt es bei 200° unter Abscheidung von Schwefelblei.

Phosphortrisulfid, thiophosphorige Säure, $P_2S_3 = P_4S_6$, bildet sich beim Zusammenschmelzen von 2 At. amorphem Phosphor mit 3 At. Schwefel im Kohlensäurestrome (18, 19); sowie bei der Zersetzung von Phosphorchlorür mit Schwefelwasserstoff (20, s. 16, 17, 21, 23).

Darstellung. Man bringt in einen langhalsigen, mit Kohlendioxyd gefüllten Kolben etwas des Gemisches von Schwefel und Phosphor und bewirkt deren Vereinigung durch Erwärmen, worauf man die Flammen entfernen und langsam in kleinen Portionen den Rest des Gemenges eintragen kann.

Es stellt eine grauweisse, krystallinische Masse mit freien Krystallen in den Drusenräumen (18), zarte Nadeln (22) dar, ist geruch- und geschmacklos, schmilzt leicht und sublimirt leichter als Schwefel. Siedep. gegen 490°. Seine Dampfdichte, die bei niederer Temperatur = 12·0. bei höherer = 10·2 gefunden wurde, führt auf die Molekularformel P_4S_6 (22). Es löst sich in Schwefelkohlenstoff und kann aus dieser Lösung in Krystallen erhalten werden. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit weisslicher Flamme; beim Liegen an der Luft wird es feucht und weich, bald darauf sauer und zeigt dann Schwefellebergeruch. Wasser zersetzt es in Schwefelwasserstoff und phosphorige Säure. Kaustische und

kohlensaure Alkalien lösen es mit gelber Farbe und lassen es nach Zusatz von Säuren blassgelb und flockig fallen. Mit organischen, hydroxylhaltigen Körpern zersetzt es sich zu entsprechenden Schwefelverbindungen und phosphoriger Säure.

Das Phosphortrisulfid ist eine Sulfosäure und verbindet sich mit Schwefelmetallen zu Thiophosphiten.

Triphosphorhexasulfid, Phosphortetrasulfid, P_3S_6, entsteht durch Zusammenschmelzen der Elemente (2 Thle. Schwefel, 1 Thl. rother Phosphor) (16) oder durch Destillation dieses erhitzten Gemenges im Kohlensäurestrom (23); sowie beim Erhitzen der Lösungen von Phosphor und Schwefel in Schwefelkohlenstoff (24). — Es bildet lange, durchsichtige, hellgelbe Krystalle vom Schmp. 248—249° und dem Siedep. 335—340° unter 10—11 Millim. Druck (23); es wird durch Wasser in Schwefelwasserstoff, phosphorige Säure, Phosphorsäure und einen gelben, sehr beständigen Körper zerlegt.

Phosphorpentasulfid, Phosphorpersulfid, P_2S_5, wird erhalten durch Auslaugen der beim Zusammenschmelzen von 43·3 Grm. Schwefelblumen mit 16·7 Grm. rothem Phosphor unter lebhafter Reaction erhaltenen Schmelze mit Schwefelkohlenstoff (17); es bildet sich ferner, wenn man die Elemente in Schwefelkohlenstofflösung lange Zeit dem Sonnenlichte aussetzt, selbst bei überschüssigem Phosphor (16, 22, 24).

Es bildet hellgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die in Schwefelkohlenstoff nicht leicht löslich sind. Der Siedepunkt liegt bei 530° (25); 518° (26); 520° (22); unter 10—11 Millim. Druck bei 332—340° (23); der Dampf ist schwach grüngelb; die Dampfdichte wurde gefunden = 7·65 (27); = 8 (22) (ber. 7·67). Beim Erhitzen verbrennt es mit blasser Phosphorflamme.

An feuchter Luft oder mit Wasser zersetzt es sich in Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure; mit Phosphorpentachlorid entsteht Phosphorsulfochlorid (28); mit Chlorkohlenstoff bei 200° Schwefelkohlenstoff und Phosphorsulfochlorid (29); in kaustischen Alkalien löst es sich zu Thiosulfaten (30); Säuren entwickeln daraus Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel; Alkalicarbonate lösen schon in der Kälte unter Schwefelabscheidung; bei 60° entweicht Kohlendioxyd und beim Kochen Schwefelwasserstoff (21).

Auf organische Verbindungen wirkt es ähnlich wie das Trisulfid; Essigsäure wird in Thiacetsäure; Alkohol in Mercaptan (und Thiophosphorsäureester) übergeführt u. s. w.; auf manche Körper wie Kampher, Brenztraubensäure wirkt es wasserentziehend; Milchsäure zerfällt in gasförmige Produkte etc. (30).

Das Phosphorpentasulfid ist als Sulfanhydrid einer Sulfosäure aufzufassen, welche mit Schwefelmetallen Thiophosphate bilden kann. Solche sind nur auf trocknem Wege zu erhalten, weil Wasser sofort zersetzend wirkt und sind in geringer Menge bekannt.

Thiophosphorsäure, $PS(OH)_3$, Dithiophosphorsäure, $PS(SH)(OH)_2$, und Trithiophosphorsäure, $PS(SH)_2(OH)$, sind nur in Form von Salzen und Estern bekannt.

Phosphorsulfobromid, Phosphorthiobromid, $PSBr_3$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelantimon auf Phosphorpentabromid; durch Destillation von Phosphorbromür mit Schwefel (32, 33), sowie durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Phosphor und Schwefel in Schwefelkohlenstoff (34).

Es bildet gelbe, reguläre Oktaëder oder eine strahlig-krystallinische Masse von aromatischem, die Augen heftig reizendem Geruch. Spec. Gew. = 2·85

bei 17°, Schmp. 38°; zeigt in hohem Grade das Phänomen der Ueberschmelzung Bei langsamer Destillation zersetzt es sich grösstentheils, indem eine Verbindung $PSBr_3$, PBr_3 entsteht, welche bei 205° siedet und in der Kältemischung zu einer bei —5° schmelzenden, weissen Masse erstarrt und durch öftere Destillation vollständig in Phosphorbromür und Schwefel zersetzt werden kann.

Es verbindet sich mit Wasser zum Hydrat $PSBr_3 + H_2O$, eine gelbe, krystallinische Masse vom Schmp. 35° und dem spec. Gew. 2·7937 bei 18°, die beim Liegen an der Luft nach einiger Zeit Bromwasserstoff auszustossen beginnt. Beim Schmelzen zerfällt das Hydrat in Wasser und Sulfobromid, ebenso kann seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff das Wasser durch Chlorcalcium entzogen werden.

Durch heisses Wasser wird das Sulfobromid schneller zersetzt, doch ist es theilweise mit Wasserdämpfen flüchtig; Alkohol verwandelt es schon in der Kälte in Monothiophosphorsäureäthylester; in Aether, sowie in Phosphorchlorür und -bromür ist es leicht löslich.

Mit Phosphorpentachlorid setzt es sich zu Phosphorpentabromid und Phosphorsulfochlorid um.

Phosphorsulfobromchlorid, $PSBrCl_2$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Aethylthiophosphorigsäurechlorid unter starker Erwärmung (34).

Es ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von aromatischem Geruch, die gegen 150° unter Zersetzung siedet; verhält sich gegen Wasser ähnlich wie die vorige Verbindung.

Pyrophosphorsulfobromid, $P_2S_3Br_4$, bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Phosphortrisulfid (19). — Es stellt ein hellgelbes Oel dar, das an der Luft stark raucht und sich unter Abscheidung von Schwefel trübt; es riecht aromatisch und stechend. Spec. Gew. 2·2621 bei 17°. Zerfällt beim Erhitzen in Schwefel, Phosphorpentasulfid und die Verbindung $PSBr_3 + PBr_3$. Mit Wasser zerfällt es in Schwefel, Schwefelwasserstoff, phosphorige Säure, Phosphorsulfobromid und eine Pyrosulfophosphorsäure(?); mit Alkohol entsteht zuerst Trioxäthylpyrophosphorsulfobromid, $P_2S_3(OC_2H_5)_3Br$, dann Pyrosulfophosphorsäureäthylester, $P_2S_3(OC_2H_5)_4$ und $P_2S_3(OC_2H_5)_2(SC_2H_5)_2$.

Phosphorsulfochlorid, $PSCl_3$ (20), entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelmetallen auf Phosphorpentachlorid; von Phosphor auf Halbchlorschwefel (35); von Phosphortrichlorid auf Schwefeldioxyd, Thionylchlorid, Halbchlorschwefel; von Phosphorpentachlorid auf Schwefelkohlenstoff (36); beim Erhitzen von Schwefel mit Phosphorchlorür auf 130° (37) oder von Phosphorpentachlorid oder Oxychlorid mit Phosphorpentasulfid (38, 39, 40).

Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von in der Kälte nicht unangenehmem, aromatischem, in der Wärme scharfem, reizendem Geruch. Spec. Gew. 1·631 (33); 1·636 bei 22° (39); 1·6816 bei 0° (41). Sie siedet bei 124·25° (33); 124·5° (39); 125° (20, 37); 126° bei 770 Millim. Druck (41). Die Dampfdichte wurde zu 5·963 bei 168°; zu 5·879 bei 168—300° gefunden (Theorie = 5·803). Es ist mit Wasserdämpfen ohne grosse Zersetzung flüchtig; es zersetzt sich mit Wasser langsam zu Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff; mit Alkalien entstehen Thiophosphate; mit Alkohol unter Druck Thiophosphorsäureester; mit Chlor bildet es Chlorschwefel und Phosphorpentachlorid; Silbernitrat wirkt heftig ein nach der Gleichung (42):

$$PSCl_3 + 4AgNO_3 = Ag_3PO_4 + AgCl + SO_2 + 2NOCl + N_2O_4.$$

Leitet man Phosphorsulfochlorid-Dampf mit Schwefelwasserstoff durch ein glühendes Rohr, so entstehen Schwefelphosphor und Chlorwasserstoff. AHRENS.

Seifen.*) Werden Centralfette mit Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd in wässriger Lösung behandelt, so bildet sich fettsaures Kalium resp. Natrium und Glycerin:

$$\underset{\text{Stearin}}{C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{3NaHO} = \underset{\text{stearins. Natrium}}{3C_{18}H_{35}NaO_2} + \underset{\text{Glycerin.}}{C_3H_5(HO)_3}$$

Die fettsauren Alkalien werden mit dem Namen Seifen belegt. Da die natürlichen Fette gewöhnlich Gemenge von Stearin, Palmitin und Oleïn sind, so sind die gewöhnlichen Seifen des Handels im Wesentlichen Gemenge der Kalium- oder Natriumsalze der Stearin-, Palmitin- und Oelsäure und, wenn Cocosöl und Palmkernöl mit verwandt wurden, auch der Laurinsäure. Die Seifen der Alkalien sind löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Petroleumspiritus. Die alkoholischen Lösungen sind durchsichtig und filtrirbar. Bei einem gewissen Concentrationsgrade erstarren sie zu einer Gallerte; eine solche ist der aus Seife, Weingeist, Kampfer etc. bereitete Opodeldoc. Werden die alkoholischen Lösungen zur Trockne verdunstet, so hinterlassen sie die Seife als eine klare, durchsichtige, feste Masse, frei von krystallinischen Beimengungen.

Das Verhalten der Seifen zu Wasser ist ein eigenthümliches. Während sie sich in kochendem Wasser klar lösen, ist eine kalt bereitete oder erkaltete Lösung nicht vollkommen klar, sondern eigenthümlich trübe, opalisirend. Hängt man nach KNAPP (1) ein Stück Seife in einem Drahtgewebe oder Zeug in ein tiefes Gefäss mit kaltem Wasser ein, so dass es eben unter dem Spiegel des Wassers eintaucht, so geht allmählich ein gewisser Betrag von dem Bestand der Seife in klare Lösung, während der Rest als ein zusammenhängendes Stück von der ursprünglichen Form zurückbleibt. Dieser unlösliche Rückstand, der sich erhält, auch wenn man das Wasser wiederholt erneuert, sieht holzähnlich, faserig aus und ist gleichsam ein Gerippe der ursprünglichen Seifenmasse. Uebergiesst man ein Stück Seife einfach mit kaltem Wasser, so zergeht sie nach öfterem Schütteln oder Rühren zu einer weisslichen, milchigen, undurchsichtigen Masse, in welcher ein trüber Rückstand schwimmt, der, im Lichte bewegt, oft auffallenden Seidenglanz zeigt. Die Flüssigkeit zeigt grosse Neigung, reichlichen, sich lange haltenden Schaum zu bilden. Die Lösung in kaltem Wasser ist sonach eine unvollständige. Ueber die Vorgänge, welche beim Behandeln der Seife mit kaltem Wasser vorgehen, sind die Ansichten getheilt. CHEVREUL fand, dass, wenn man 1 Thl. stearinsaures Kalium in 5000 Thln. kaltem Wasser zergehen lässt, sich

*) Handbücher, Monographien etc.: JOHANN GEORG GREVE, Anleitung zur Fabrikation der Seife, Hamburg bei Gerold 1839. — F. B. GRODHAUS, Gründliche Anleitung zur richtigen und vortheilhaften Bereitung der Seifensiederei, Darmstadt bei Lange 1841. — H. PERUTZ, die Industrie der Fette und Oele, Berlin bei Springer 1866. — C. DEITE, die Darstellung der Seifen, Parfümerien und Cosmetica (BOLLEY's chem. Technologie), Braunschweig bei Vieweg 1867. C. DEITE, die Industrie der Fette (OTTO BIRNBAUM, landwirthschaftliche Gewerbe), Braunschweig bei Vieweg, 1878. — C. SCHAEDLER, die Technologie der Fette und Oele, Berlin bei Seydel 1883. — C. DEITE, Handbuch der Seifenfabrikation, Berlin bei Springer 1887. — 1) Lehrbuch der chemischen Technologie, Bd. I, Abth. 2, pag. 625. 2) DINGL., pol. Journ. 209, pag. 284. 3) Pharm. journ. a. transact. 1885, pag. 1025. 4) Aus Atti della R. Academ. del. Scienze di Torino 19, durch Seifenfabrikant 1886, pag. 284. — 5) Journ. soc. chem. ind. 4, pag. 625. 6) Chem. Ztg. 2, pag. 457. 7) Chem. Centralbl. 1884, pag. 859. 8) DINGL., pol. Journ. 180, pag. 309; 192, pag. 489. 9) WAGNER's Jahresber. 1879, pag. 512. 10) Chem. Ztg. 7, pag. 568. 11) Zeitschrift f. anal. Chem. 21. pag. 585. 12) BENEDIKT u. ZSIGMONDY, Chem. Ztg. 9, pag. 957; BENEDIKT, Analyse der Fette und Wachsarten, II. Aufl, pag. 145. 13) BENEDIKT, Analyse der Fette, 2. Aufl., pag. 212. 14) BENEDIKT, Analyse der Fette, 2. Aufl., pag. 214.

saures, stearinsaures Kalium in perlmutterglänzenden Krystallen abscheidet und Kaliumhydroxyd in dem Wasser gelöst bleibt, während, wenn man weniger Wasser anwendet, sich ein Gemisch von neutralem und saurem stearinsaurem Kali ausscheidet und ein Viertel des Kalis gelöst bleibt. Diese Beobachtungen CHEVREUL's übertrug man auf die gewöhnlichen Seifen und erklärte: durch viel Wasser werden die Seifen in sich ausscheidende saure Salze und in gelöst bleibendes freies Alkali zerlegt. Diese Ansicht ist von mehreren Chemikern, namentlich ALBERT FRICKE (2), M. DECHAN und T. MABEN (3) und E. ROTONDI (4) bekämpft. Besonders beachtenswerth sind die Beobachtungen des zuletzt Genannten, welche er mit Hilfe der Dialyse an Seifenlösungen anstellte. Er kam dabei zu folgenden Resultaten: 1. Die neutralen Seifen mit Alkali zur Basis ($C_nH_{2n-1}MO_2$) werden durch Wasser in basische Seifen, ($C_nH_{2n-1}MO_2OMH$), welche in heissem und kaltem Wasser löslich sind, und in saure Seifen, ($C_nH_{2n-1}MO_2$, $C_nH_{2n}O_2$), welche unlöslich in kaltem und sehr wenig löslich in heissem Wasser sind, zerlegt. 2. Die Zersetzung der neutralen Seife geht leichter in heissem Wasser als in kaltem vor sich und erfolgt rascher oder langsamer je nach der Concentration der Lösung und der herrschenden Temperatur. 3. Die basischen Seifen dialysiren leicht, die sauren nicht. 4. Die durch Dialyse erhaltene Lösung von basischer Seife kann noch neutrale Seife enthalten, die man wieder in basische und saure Seifen zerlegen kann, bis schliesslich die Lösung nur noch basische Seife enthält. 5. Bei der Zersetzung der neutralen Seifen durch Wasser wird weder Alkalihydrat, noch Alkalicarbonat frei, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man die basische Seife mit Kochsalz niederschlägt und die Flüssigkeit nach dem Filtriren analysirt.

Die wässrige Lösung der basischen Seifen giebt, namentlich heiss, mit Oelsäure und anderen Fettsäuren eine klare Flüssigkeit, die auch beim Abkühlen so bleibt, wenn eine hinreichende Menge basischer Seife zugegen ist; bleibt die Lösung aber in Berührung mit der Luft, so trübt sie sich nach einigen Tagen, indem aus der vorher gebildeten Mischung von basischer und neutraler Seife saure und basische Seife entstanden ist.

Die basischen Seifen lösen in der Wärme die sauren Seifen. Die Lösung trübt sich beim Abkühlen in kürzerer oder längerer Zeit je nach dem Verhältniss, in welchem die basische und saure Seife zugegen sind. Hieraus erklärt es sich, warum die gewöhnlichen Seifen in heissem Wasser löslich sind, obwohl die Zersetzung in diesem vollständiger ist, als in kaltem Wasser. Die kalten wässrigen Lösungen der basischen Seifen verbinden sich nicht mit den Fetten, sondern emulgiren dieselben nur. Mit Trioleïn erhält man auf diese Weise eine weisse Masse, die wie Schlagsahne aussieht und sich mehrere Monate so hält, ohne dass sich Oelpartikelchen abscheiden. Erwärmung bringt keine Veränderung in der Masse hervor; setzt man aber 80 proc. Alkohol hinzu, so scheidet sich das Fett oben auf einer klaren Flüssigkeit, welche kein Glycerin enthält, ab, ein Beweis, dass das Fett nicht verseift, sondern nur emulgirt gewesen ist.

Die gewöhnlichen neutralen Seifen besitzen ebenfalls, wenn auch in geringerem Grade, diese Eigenschaft, besonders in heisser Lösung, weil sie sich dann leichter in basische und saure Seifen zerlegen als kalt. Eine Verseifung findet auch dabei nicht statt, da man das Fett leicht durch Alkohol abscheiden kann und sich in der alkoholischen Lösung kein Glycerin findet. Die sauren Seifen besitzen selbst in der Wärme nicht, oder in ganz geringem Grade, die Eigenschaft der Emulsionsbildung.

Leitet man durch eine kalte, wässrige Lösung von basischer Seife Kohlensäure, so entsteht eine milchige Flüssigkeit, die aber beim Stehen an der Luft, durch Erwärmen oder auch bei Zusatz von Alkohol wieder klar wird. Durch Filtriren erhält man nur schwer eine klare Flüssigkeit. Kochsalz fällt daraus alle gelöste oder suspendirte Seife. Die rückständige Flüssigkeit ist frei von Alkalihydrat und Alkalicarbonat. Aus der Unlöslichkeit der basischen Seifen in kohlensäurehaltigem Wasser erklärt es sich, warum die basischen und neutralen Seifen in stark kohlensäurehaltigem Wasser (abgesehen von unorganischen Salzen, welche dieselben enthalten) ein geringeres Reinigungsvermögen besitzen.

Wird den Seifenlösungen durch Abdampfen Wasser entzogen, so werden sie mit steigender Concentration dickflüssiger, zuletzt zäh und fadenziehend. Erkalten die Lösungen in dickflüssigem Zustande, so gestehen sie je nach den Umständen zu Gallerte oder zu vollkommen fester Masse. Die Gallerte, selbst die zu einer festen, harten Masse erstarrte Seifenlösung, enthält reichlich Wasser, wovon ein erheblicher Theil mechanisch, ein anderer chemisch gebunden ist und bei 100° C. zurückgehalten wird. Diese Verwandtschaft zum Wasser ist bei Seifen verschiedener Fette sehr ungleich und bedingt Unterschiede von grosser praktischer Bedeutung. Sie äussert sich einmal in der Menge Wasser, welche die Seifen im Erstarren zu binden vermögen — in dieser Beziehung gilt als Regel, dass die Seifen aus festen Fetten mehr Wasser zu binden vermögen, — und zweitens im Verhalten zur Feuchtigkeit der Luft. Trockene Kaliseifen ziehen aus der Luft stark Wasser an, feuchte Natronseifen dagegen trocknen an der Luft aus. Auch die Natur der fetten Säuren ist von ähnlichem Einfluss: die Seifen der Oelsäuren sind bei weitem hygroskopischer als die der festen Fettsäuren. Längere Zeit der Luft ausgesetzt zogen

100	Gew.-Thle.	stearinsaures	Natrium	$7\frac{1}{2}$	Gew.-Thle.	Wasser	an
100	„	„	Kalium	10	„	„	„
100	„	ölsaures	„	162	„	„	„

Die Seifen der Oelsäure mit Kali als Basis quellen, auch wenn sie vorher fest waren, an der Luft allmählich wieder zu Gallerte auf.

Die zu einer festen, harten Masse erstarrten Seifenlösungen zeigen, wenn ihr Wassergehalt einen gewissen Grad nicht übersteigt, sich nicht als homogene Masse; es erscheinen vielmehr in einem undurchsichtigen, amorphen Grunde krystallinische Adern. Der Seifensieder bezeichnet diese Erscheinung mit dem Namen »Kern und Fluss«. Die krystallinischen Adern werden ohne Zweifel von saurem stearinsauren und saurem palmitinsauren Alkali gebildet.

Bei Gegenwart von andern Körpern, die grosse Verwandtschaft zum Wasser besitzen und darin sehr löslich sind, erfährt das Verhalten der Seifen zum Wasser nahmhafte Aenderungen. Ein Stück Natronseife in eine kalte, concentrirte Kochsalzlösung gebracht, schwimmt darin wie in Quecksilber. Es zergeht darin nicht, bleibt vollkommen fest. Erhitzt man die Salzlösung, so erweicht die Seife zu einer dicken, zähen Masse, die von der Salzlösung scharf geschieden oben aufschwimmt, beim Schütteln sich in Flocken zertheilt, die sich in der Ruhe wieder sammeln. Die Seife giebt dabei an die Kochsalzlösung Wasser ab, aber doch nur bis zu einem gewissen Betrag, welchen sie gebunden hält. Natronseife ist mithin in kalter und heisser concentrirter Kochsalzlösung unlöslich.

Giesst man Seifenlösung und Kochsalzlösung zusammen, so mischen sich beide nur bei einer gewissen Verdünnung, die bei den meisten Seifen sehr gross sein muss und allein bei den Seifen aus Cocosöl und Palmkernöl geringer sein

kann. Sind die Lösungen concentrirter, so legen sie sich in getrennten Schichten übereinander. Setzt man einer Lösung von Seife in Wasser Kochsalz zu, so entzieht dasselbe der Seifenlösung eine gewisse Menge Wasser, um sich darin aufzulösen; es entstehen getrennte Lösungen von Salz und Seife.

Aehnliche, aber geringere Wirkungen als die Kochsalzlösungen haben die Lösungen von essigsaurem Kali, Chlorammonium, Chlorkalium, kohlensaurem und schwefelsaurem Natron. In schwacher Aetzlauge sind alle Seifen löslich, in concentrirter dagegen die meisten nicht.

Die Kaliseifen werden von Natronsalzen, z. B. Kochsalz, Glaubersalz. u. s. w. zersetzt, so dass das entsprechende Kalisalz (Chlorkalium, schwefelsaures Kali) und Natronseife entstehen. Lange Zeit war dies in Deutschland der einzige Weg zur Darstellung fester Seifen: man verseifte das Fett mit Kalilauge (Aschenlauge) und setzte dann Kochsalz zu, um die Basen auszutauschen. Der Austausch der Basen ist jedoch kein vollständiger; eine so hergestellte Seife ist stets kalihaltig und in Folge dessen etwas weicher und löslicher als eine aus reiner Natronlauge gesottene Seife.

Ueber die Vorgänge, welche bei Ueberführung der weichen Kaliseifen in harte Natronseifen durch Zufügen von Kochsalzlösung zu der Lösung von Kaliseife stattfinden, sind schon früher von A. C. Oudemans jr. Versuche angestellt. Derselbe war zu dem Resultat gekommen, dass nur ungefähr die Hälfte des Kalis durch Natron ersetzt wird. Neuerdings haben C. R. Alder Wright und C. Thompson (5) nochmals den Gegenstand eingehend untersucht und sind dabei auch zu dem Resultate gekommen, dass die wechselseitige Zersetzung zwischen Chlornatrium und fettsaurem Kali nur eine theilweise ist, dass sie aber in der Weise erfolgt, dass eine Theilung der beiden Säuren (Fettsäure und Salzsäure) gemäss ihrer Aviditätszahlen eintritt.

Ein anderes Verhältniss tritt ein, wenn man ein Alkalicarbonat auf die fettsaure Verbindung eines andern Alkalis einwirken lässt. Hierbei ist die Menge des als Kaliseife in dem Endprodukt enthaltenen Kalis zum Natron (als Natronseife) eine weit grössere, als die des Kalis als Kaliumcarbonat zum Natron in der Form von Carbonat, gleichgiltig, ob Kaliseife mit Natriumcarbonat oder Natronseife mit Kaliumcarbonat behandelt wurde.

Hieraus erklärt sich die Wirkung, welche die Behandlung von Natronseifen mit Potaschlösung in Bezug auf Textur und Korn ausübt: Die harte Sodaseife wird zum Theil in weiche Kaliseife übergeführt. Während nun bei Vorhandensein von Fettsäure und Kohlensäure einerseits und Kali und Natron andererseits die Reaction zwischen den Componenten derart verläuft, dass sich vorwiegend Kaliseife und Natriumcarbonat bildet, ist das Verhältniss bei Anwendung von Alkalichloriden an Stelle des Carbonats genau das Umgekehrte.

Die reinigende Wirkung der Seife beim Waschen suchte man früher, unter Zugrundlegung der oben angeführten Versuche von Chevreul, dadurch zu erklären, dass die fettsauren Alkalien durch kaltes Wasser in saures, fettsaures Alkali, welches im Wasser unlöslich ist, und in freies Alkali, welches sich im Wasser löst, zerlegt wird. Das freigewordene Alkali soll dann lösend auf Fett und Schmutz wirken, ohne in dieser Verdünnung die Haut oder das Zeug anzugreifen, zugleich sollen dann die durch das Wasser abgeschiedenen, aber in demselben suspendirten sauren fettsauren Salze das von den Zeugen Gelöste einhüllen und verhindern, dass es sich von Neuem auf die Faser niederschlägt. Dass diese Theorie nicht richtig ist, dafür sprechen verschiedene Gründe: erstens, dass jene

Zersetzung in saures fettsaures Alkali und freies Alkali höchstens dann vollständig stattfindet, wenn viel Wasser zugegen ist. Hieraus folgt aber, dass, wenn CHEVREUL's Anschauung richtig wäre, man mit viel Wasser und wenig Seife besser waschen können müsste, als bei Anwendung von viel Seife und wenig Wasser, was aber nicht der Fall ist. Ferner erfolgt die angegebene Zersetzung nur in kaltem nicht aber in heissem Wasser, in welchem die Seife jedenfalls nicht in saures Salz und freies Alkali zerlegt wird. Man müsste daher mit kaltem Wasser und Seife besser waschen können, als mit heissem Wasser und Seife, während das Umgekehrte der Fall ist. Wir kommen daher weiter, wenn wir mit ROTONDI annehmen, dass die Seifen durch Wasser in basische Seifen, welche schon in kaltem, noch mehr aber in heissem Wasser löslich sind, und in saure Seifen zerlegt werden, und dass die basischen Seifen die Eigenschaft haben, Fette zu emulgiren.

Sehr beachtenswerth ist auch die von KNAPP aufgestellte Theorie. Derselbe ist der Meinung, dass die reinigende Wirkung der Seife vor Allem in der grossen Benetzbarkeit, welche Seifenlösungen für alle Körper besitzen und worin sie fast alle übrigen Flüssigkeiten übertreffen, ihre Erklärung findet. Die auflösende Wirkung der Seife auf Fett und Schmutz setzt eine möglichst innige Berührung zwischen dem zu lösenden und dem Lösungsmittel voraus; eben diese Berührung wird aber durch die benetzende Kraft der Seifenlösungen möglich gemacht. Seifenwasser durchdringt Zeuge, Gewebe u. s. w. viel leichter und vollständiger und befeuchtet die Oberflächen vollkommener als blosses Wasser; es verdrängt die an der Oberfläche verdichtete Luftschicht leicht und schiebt sich durch Capillarität zwischen der Oberfläche der zu reinigenden Gegenstände und den anhängenden Schmutztheilen ein, diese loslösend und entfernend.

Eine höchst eigenthümliche Erklärung für die Waschkraft der Seife ist von W. S. JEVONS (6) gegeben. Der genannte Gelehrte hat die Beobachtung gemacht, dass in Wasser suspendirte Körpertheilchen, anorganische sowohl wie organische, in einer eigenthümlichen, stossweise zitternden Bewegung verharren, vorausgesetzt, dass die einzelnen Theilchen nicht über $\frac{1}{5000}$ Zoll Durchmesser haben. JEVONS bezeichnet diese Erscheinung mit dem Namen »Pedesis«. Eine sehr bedeutende Pedesis soll eintreten, wenn Wasser einen Zusatz von Seife erhält. Aus dieser Thatsache sucht JEVONS die Wirkung der Seife zu erklären. Die Sache wäre demnach so zu denken, dass die in Wasser suspendirten Seifentheilchen sich auf die Schmutztheilchen losstürzen, dieselben lockern und wegwaschen. Fast alle im Wasser löslichen Substanzen sollen die Eigenschaft haben, die Pedesis aufzuheben. Daraus erklärt JEVONS die Thatsache, dass destillirtes oder reines Regenwasser ein hohes Reinigungsvermögen besitzt, indem es einen hohen Grad von Pedesis hervorbringt, während die verhältnissmässig geringe Wirkung von hartem Wasser eine Folge der durch die darin gelösten Erdsalze bewirkten bedeutenden Abnahme der Pedesis sein soll.

Die gewöhnlichen Seifen des Handels sind die mehr oder weniger unreinen Natron- oder Kalisalze der fetten Säuren. Sie werden hergestellt durch Behandlung von Fetten und fetten Oelen, auch von Fettsäuren mit Laugen. Letztere gewinnt man entweder, indem man die wässrigen Lösungen von kohlensauren Alkalien — Soda oder Potasche — mit Aetzkalk behandelt, oder indem man einfach die Aetzalkalien in Wasser löst. Bei manchen Seifen wird auch Harz mit verwandt. Da das Harz aus Säuren besteht, so verbindet es sich leicht mit kohlensauren und kaustischen Alkalien; es wird aber niemals allein zu Seife ver-

arbeitet, sondern immer in Gemeinschaft mit Fetten. Seifen aus reinem Harz werden nicht fest; aber auch als Schmierseifen sind sie nicht zu verwenden, da sie niemals die eigenthümliche Consistenz erlangen, welche von einer guten Schmierseife gefordert wird. – Seifen mit Harz sind vielfach sehr beliebt, da sie sehr gut schäumen; bei Seifen für Zwecke der Textilindustrie wird ein Harzgehalt aber beanstandet.

Die Rohstoffe für die Seifenfabrikation bestehen demnach in Fetten, fetten Oelen, Fettsäuren und Harz einerseits, andererseits in Alkalien. Dazu kommen noch als Hilfsrohstoffe Wasser, Kalk und Kochsalz.

Die Verseifung der Fette durch die Alkalien wird in den meisten Fällen durch Kochen bewirkt, eine Verseifung unterhalb der Siedhitze findet fast nur beim Cocosöl Anwendung. Dass sich unter gewissen Umständen auch andere Fette bei einer Temperatur unterhalb der Siedehitze verseifen lassen, haben die Beobachtungen von MÈGE-MOURIÈS (7) gezeigt. Wird geschmolzener Talg durch Schütteln mit Eiweiss, Galle und dergl. emulsirt und in diesem Zustand mit Kali oder Natronlauge vermischt, so wird er nach drei- bis vierstündigem Stehen bei 45–60° C., bei einer Temperatur über 60° C. vollständig in Seife verwandelt.

Nach KNAPP (8) kommt diese Eigenschaft allen Fetten, und zwar selbst bei gewöhnlicher Temperatur zu, auch ist dazu weder Eiweiss noch ein ähnlicher Körper erforderlich. Giesst man in eine Flasche einige Tropfen Aetzlauge, lässt diese wieder auslaufen und spült mit etwas Wasser nach, so wird in einer solchen Flasche jedes Fett durch kurzes Umschütteln mit etwas Wasser mit Leichtigkeit in eine Emulsion verwandelt, z. B. Oel mit dem halben oder gleichen Volum Wasser. Feste Fette, wie Talg, erfordern einen Wärmegrad, bei dem sie eben flüssig sind, dürfen jedoch nur so lange geschüttelt werden, als die Temperatur nicht unter diesen Punkt gesunken ist, weil sie sich sonst in Klumpen absondern, wie die Butter beim Schlagen des Rahms. Solche Emulsionen können beliebig verdünnt werden und tagelang stehen, ohne sich abzuscheiden, d. h. ohne sich in eine zusammenhängende Fettschicht und Wasser zu trennen. Es sammelt sich nur über der dünneren milchigen Flüssigkeit ein dickerer Rahm. Eine solche Emulsion erscheint unter dem Mikroskop als ein Haufwerk in der klaren Flüssigkeit schwimmender, durchsichtiger Fettkügelchen von sehr geringem Durchmesser, etwa wie die Stärkekörnchen der Hülsenfrüchte. Die Emulsion ist also lediglich wie das Zerreiben oder Pulvern bei anderen Körpern eine feine Zertheilung der Fette. Mischt man die unverdünnte Emulsion mit einem Ueberschuss von Aetzlauge und lässt das Gemenge einige Stunden stehen, so verschwindet die milchige Beschaffenheit alsbald, und das Ganze scheidet sich in klare Lauge, auf der ein zusammenhängender Seifenkuchen als Decke liegt. Dieser Seifenkuchen ist je nach der Stärke der angewandten Lauge bald hart und brüchig, bald weich und mehr gallertartig. Im Uebrigen ist die Stärke der Lauge ohne Einfluss, wenn sie nicht unter etwa 3§ sinkt. Bei fein zertheilten Fetten geht demnach die Seifenbildung schon in der Kälte und mit grosser Leichtigkeit von statten. Geschmolzene oder von Natur flüssige Fette im gewöhnlichen Zustande mischen sich zwar auch sofort mit der Lauge zu einer emulsionartigen Masse, aber die Seifenbildung erfolgt ungleich schwieriger. 100 Gew.-Thle. Schweinefett mit 400 Gew.-Thln. Wasser und 60 Gew.-Thln. Aetzkali verwandelten sich erst nach zweitägiger Digestion bei 70—90° C. in Seife (CHEVREUL).

Auch durch Kochen mit Lauge wird der Verseifungsprocess nicht eben beschleunigt, wie man doch erwarten sollte. Das Fett bindet zwar sehr bald einen

Theil des Alkali, bildet aber eine vollständige Seife gewöhnlich nur durch allmähliche Aufnahme auf dem Wege einer fortgesetzten Sättigung, zuweilen erst nach mehrere Tage langem Sieden. Dabei ist die Stärke der Lauge von grösster Bedeutung für das Gelingen; die meisten Fette lassen sich nur dann durch Kochen leicht verseifen, wenn man mit schwachen Laugen beginnt und allmählich zu stärkeren aufsteigt. Der Grund dieses verschiedenen Verhaltens zwischen emulsirten und nicht emulsirten Fetten liegt offenbar darin, dass bei Anwendung von Emulsion die Fettkügelchen isolirt in der Lauge schwimmen, das Fett also eine Unzahl von Angriffspunkten der Lauge darbietet. Bei Anwendung von Siedehitze bildet das Fett eine geschmolzene, zusammenhängende Masse, die sich über der Lauge ausbreitet. Es erfolgt also nicht die innige Mischung von Fett und Lauge und geht deshalb auch die Verseifung nicht so leicht von statten. Dass schwächere Laugen die Verseifung leichter einleiten als stärkere, erklärt sich aus dem Umstande, dass die Seifen in starken Laugen unlöslich sind. Man wendet zwar in neuerer Zeit vielfach auch zum Vorsieden ziemlich starke Laugen an; dies ist aber nur dann möglich, wenn dieselben noch viel kohlensaures Alkali enthalten. Eine Ausnahme in dieser Hinsicht machen Cocosöl und Palmkernöl, welche zu ihrer Verseifung starke kaustische Laugen beanspruchen.

Wenn trotz der Thatsache, dass durch Kochen Verseifung nicht befördert wird, fast alle Seifen durch Sieden dargestellt werden, so liegt wohl der Grund darin, dass man nach erfolgter Verbindung von Fett und Lauge noch keine Seife hat, dass dazu mindestens noch ein Abdampfen des überflüssigen Wassers erforderlich ist, eine Operation, die am leichtesten durch Kochen bewerkstelligt wird. Der Seifensieder weiss sehr wohl, dass ein starkes Sieden der Verseifung nichts weniger als förderlich ist, und hält deshalb beim Vorsieden auf mässiges Feuer.

Man unterscheidet harte oder Natronseifen und weiche oder Kaliseifen. Erstere zerfallen in Kernseifen, Halbkernseifen und Leimseifen. Kocht man ein Fett oder fettes Oel mit Lauge, so bildet sich nach der Verseifung eine klare, leimige Flüssigkeit, der Seifenleim. Giebt man zu diesem Leim eine genügende Menge Kochsalz, so trennt sich die Seife von dem überschüssigen Wasser und Glycerin, welche sich in dem Kessel unten absetzen (Unterlauge). Die darauf schwimmende Seife ist die Kernseife. Sie wird gewöhnlich noch einige Zeit auf der Unterlauge oder auch noch auf frischer Lauge gesotten, um Schaumtheile, die von unvollkommener Verseifung herrühren und sich zwischen die abgeschiedene Kernseife einlegen, zu beseitigen; man bezeichnet dies als Fertigsieden oder Klarsieden. Die Herstellung einer Kernseife zerfällt demnach im Wesentlichen in drei Theile: in Ueberführung des Gemenges von Fett und Lauge in den Leim, das Vorsieden, in Trennung der Seife von dem überschüssigen Wasser durch Zugabe von Kochsalz, das Aussalzen, und das Klarsieden. Früher, als man noch genöthigt war, die Seifen mit Holzaschen- und Rohsodalaugen zu sieden, war das Sieden viel umständlicher; da diese Laugen wenig Alkali, aber viel fremde Salze enthielten, so war man genöthigt, mehrere Male auszusalzen und die ausgesalzene Masse, welche noch viel unverseiftes Fett enthielt, wiederholt auf frischer Lauge zu sieden, um eine vollständige Verseifung der Fette herbeizuführen. Man bezeichnete dies als Sieden auf dem ersten, zweiten, dritten etc. Wasser. Erst beim dritten oder vierten Wasser pflegte die Seife in einem klaren Leim zu sieden; sie wurde dann ausgesalzen und der Kern klar gesotten.

Lässt man die Kernseifen langsam erkalten, so zeigen sie sich nach dem Erkalten, ausser wenn sie sehr dick, zu »strotzig« sind, nicht als homogene Masse; es erscheinen vielmehr in einem undurchsichtigen, amorphen Grunde krystallinische Adern, was als Kern und Fluss bezeichnet wird. Oefters werden die Kernseifen nach dem Klarsieden noch geschliffen, d. h. sie werden nochmals auf schwacher, salzhaltiger Lauge gesotten, um eine zu strotzige Kernseife etwas zu verdünnen, damit die Flussbildung gehörig vor sich gehen kann, dann aber auch, um eine reine, weisse Seife zu erzielen. In letzterem Falle wird viel stärker geschliffen, um die Seife so dünn zu erhalten, dass die in ihr enthaltenen Unreinigkeiten zu Boden gehen können. Früher, namentlich zur Zeit der Aschensiederei, hat man die Seifen vielfach auch stark geschliffen, um ihr Gewicht zu vermehren, und erklärt sich daraus die hier und da noch herrschende Vorliebe für marmorirte und Abneigung gegen glattweisse Seifen; heute schleift jedoch Niemand mehr, um höhere Ausbeute zu erzielen, sondern lediglich zu einem von den beiden oben genannten Zwecken. Wer heute eine Seife mit hoher Ausbeute herstellen will, siedet nicht eine Kernseife, sondern eine Leimseife, die sich leicht durch fremde Zusätze vermehren lässt.

Ausser den oben erwähnten Kernseifen, welche als Kernseifen auf Unterlauge bezeichnet werden, giebt es noch eine zweite Art Kernseifen, welche man in der Weise herstellt, dass man den Seifenleim nicht vollständig aussalzt, sondern nur so viel Salz zusetzt oder so viel Lauge im Ueberschuss anwendet, dass sich in der Ruhe aus der Seife ein Leimniederschlag ausscheidet, welcher das überschüssige Wasser und die Unreinigkeiten enthält. Diese Seifen können nur unter Mitanwendung von Cocosöl oder Palmkernöl hergestellt werden und führen den Namen Kernseifen auf Leimniederschlag oder abgesetzte Kernseifen. Die durch Schleifen gereinigten Kernseifen auf Unterlauge werden zuweilen auch als abgesetzte Kernseifen bezeichnet.

Die Leimseifen erhält man durch einfaches Erstarren des Seifenleims; ihre Darstellung erfolgt mit Hilfe von Cocosöl oder Palmkernöl. Diese Fette bilden in Folge ihres ziemlich bedeutenden Gehalts an Laurostearin Seifen, die noch bei sehr beträchtlichem Wassergehalt fest sind. Die Leimseifen enthalten alles in den zur Verseifung gelangten Fetten vorhanden gewesene Glycerin und sind entweder glatt oder haben geringe Kern- und Flussbildung. Letztere lässt man, wenn man marmorirte Seifen darstellen will, durch einen Zusatz färbender Substanzen — Frankfurter Schwarz, Ultramarin, englisch Roth — stärker hervortreten. Den Leimseifen lassen sich alle möglichen fremdartigen Stoffe beimischen, und dies wird auch von den Seifensiedern reichlich ausgeführt, um die Ausbeute zu erhöhen.

Cocosöl und Palmkernöl lassen sich auch durch einfaches Zusammenrühren des geschmolzenen Fettes mit der erwärmten Lauge verseifen; man hat dafür starke Laugen von 36—40° B. zu verwenden. Die so gewonnenen sogen. kaltgerührten Seifen enthalten mehr oder weniger freies Alkali und sind in Folge dessen meist sehr scharf.

Die Halbkernseifen oder Eschweger Seifen lassen sich nur mit Hilfe von Cocosöl oder Palmkernöl anfertigen; sie zeigen etwas Kern- und Flussbildung, die man durch Zugeben färbender Substanzen ebenfalls stärker hervortreten lässt. Zum Sieden dieser Halbkernseifen kann man zwei Wege einschlagen, einen direkten und einen indirekten. Bei dem ersten Verfahren wird Cocosöl oder Palmkernöl mit anderen Fetten — Talg, Palmöl, Knochenfett, Walkfett etc. —

gemeinschaftlich versotten; bei dem zweiten dagegen wird erst aus einem oder mehreren der zuletzt genannten Fette eine Kernseife hergestellt und diese dann einer aus Cocosöl oder Palmkernöl gesottenen Seife zugegeben. Die Eschweger Seife hat zu ihrer Ausbildung einen bestimmten Gehalt an Salzen nöthig. Als solche Salze dienen gewöhnlich die kohlensauren Alkalien; doch lassen sich dieselben auch durch andere Salze, z. B. Wasserglas, Chlornatrium, Chlorkalium ersetzen, und auf dieser Erscheinung beruht die Anwendung der letzteren als Füllungsmittel für die genannte Seife. Richtig gesottene Eschweger Seifen sind ganz gute Seifen und keinesfalls schlechter als die früheren geschliffenen Aschenkernseifen; es kommen jetzt aber unter dem Namen Eschweger auch vielfach Seifen in den Handel (sogen. II. und III. Eschweger), die nichts weiter sind als künstlich marmorirte Leimseifen.

Aus 100 Kgrm. Fett erhält man gegen 150 Kgrm. Kernseife, während die Ausbeute bei Eschweger Seife etwa 200% beträgt. Wo die Grenze der Ausbeute bei den Leimseifen liegt, ist schwer zu sagen; bei den gewöhnlichen Leimseifen beträgt sie 300—400%, doch kommen auch gefüllte Leimseifen mit 1400% Ausbeute, sogen. Schwindelseifen, im Handel vor.

Die Kernseifen werden theils nach den Fetten, aus welchen sie hauptsächlich hergestellt sind, unterschieden — wir haben Talgseifen, Palmölseifen, Olivenöl seifen, Oleïnseifen u. s. w. — theils werden einzelne nach dem Orte bezeichnet, wo sie zuerst dargestellt sind, so namentlich Marseiller Seife und Oranienburger Seife. Die Marseiller Seife ist eine Kernseife, die ursprünglich aus reinem Olivenöl hergestellt wurde; heute werden jedoch auch andere Oele, namentlich Sesamöl und Erdnussöl, vielfach mit verwandt. Man hat von dieser Marseiller Seife zwei Sorten, eine marmorirte und eine glattweisse. Letztere, die durch wiederholtes Ausschleifen der klargesottenen Kernseife hergestellt wird, ist eine neutrale Seife, welche vielfach in der Textilindustrie, namentlich in der Türkischroth-Färberei, Verwendung findet.

Von Schmierseifen hat man im Wesentlichen 3 Arten: 1. eine glatte, transparente, welche als Oelseife, Kernseife, schwarze Seife, grüne Seife und, wenn sie ganz hell ist, als Glycerinschmierseife bezeichnet wird, 2. eine glatte, undurchsichtige, welche den Namen Elaïnseife, Schälseife oder Silberseife führt, und 3. eine Seife, die in transparentem Grunde krystallinische Ausscheidungen von stearinsaurem und platinsaurem Kali zeigt und Naturkornseife genannt wird. Die Schmierseifen bedürfen zu ihrer Consistenz eines Gehalts an kaustischem und kohlensaurem Alkali. Das Verhältniss der letzteren wechselt nach der Jahreszeit: durch Anwendung von mehr kaustischer Lauge wird die Seife härter, durch Anwendung von mehr kohlensaurer weicher.

Die glatte, transparente Schmierseife wird hauptsächlich aus Leinöl, Hanföl, Thran und Oelsäure (Oleïn), — die sogen. Glycerinschmierseife fast nur aus gebleichtem Leinöl — mit Potaschlauge unter Mitverwendung einer geringen Menge Sodalauge, die im Sommer grösser sein kann als im Winter, gesotten, die glatte, undurchsichtige unter Mitanwendung einer grösseren Menge Sodalauge ($\frac{2}{3}$ — $\frac{1}{2}$ auf $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ Potaschlauge), die Naturkornseife ebenfalls unter Mitverwendung einer grösseren Menge festen Fettes, namentlich Talg und Palmöl, aber mit reiner Potaschlauge. Das natürliche Korn, das sich in der Naturkornseife durch Auskrystallisiren von stearinsaurem und platinsaurem Kali bildet, wird häufig künstlich nachgemacht, indem man einer glatten, transparenten Schmier-

seife körnige Massen, gewöhnlich aus Stärke, Thon oder Kalk bestehend, einrührt. Dieses Korn hat selbstverständlich gar keinen Werth.

Die Ausbeute bei Schmierseifen beträgt 240—250 §; doch wird dieselbe häufig durch verschiedene Füllungsmittel auf 400 § und darüber gebracht. Hauptfüllungsmittel für Schmierseifen sind Kartoffelmehl, Chlorkalium und Wasserglas.

Zur Darstellung von Toilettseifen hat man im Allgemeinen drei Verfahren: 1. Verseifung auf kaltem Wege, d. h. Zusammenrühren von geschmolzenem Cocosöl mit erwärmter Lauge von 36—40° B., 2. Umschmelzen fertiger Seifen im Wasser- oder Dampfbade mit etwas Wasser und 3. Verwandlung fertiger Seifen in feine Spähne, die man durch Kneten innig mit dem Parfüm und etwaigen Farbstoffen mischt und nachher durch geeignete Maschinen wieder zu Stücken presst. Nur auf dem letzten Wege lassen sich hoch und fein parfümirte Seifen herstellen. Ursprünglich wurden zu diesen sogen. pilirten Seifen nur die reinsten und besten Kernseifen verwandt; leider hat man jetzt aber auch schon gelernt, kalt gerührte Seifen zu piliren.

Der grösste Theil der gewöhnlichen Toilettseifen des Handels besteht aus kaltgerührten, meist so scharfen Seifen, dass sie für Personen mit empfindlicher Haut unverwendbar sind. Etwas milder werden diese Seifen, wenn man nicht reines Cocosöl nimmt, sondern etwas anderes Fett, wie Talg, Palmöl, Schmalz, Olivenöl, mitverseift und einen Theil der Natronlauge durch Kalilauge ersetzt.

Die Transparentseifen, auch Krystallseifen genannt, wurden früher stets mit Hilfe von Sprit dargestellt; neuerdings hat man gelernt, transparente Seifen auch ohne Sprit mit Hilfe von Zucker- und Sodalösung anzufertigen. Bei diesen Seifen krystallisirt nach längerem Liegen gewöhnlich die Soda aus.

Bei der Untersuchung von Seifen kommen in Betracht: 1. der Wassergehalt, 2. das Verhältniss von Fettsäure zum Alkali, 3. die Natur des Alkali und der Fettsäure resp. des Harzes, und 4. die absichtliche Beimengung organischer oder unorganischer Substanzen.

Bei der Bestimmung des Wassergehalts ist vor allem darauf zu achten, dass man eine richtige Durchschnittsprobe erhält. Der Wassergehalt der äusseren Theile ist niedriger als der der inneren, und man muss deshalb von den harten Seifenstreifen dünne Querschnitte und bei den Schmierseifen Proben aus der Mitte des Fasses nehmen. Beim Trocknen sehr wasserhaltiger Seifen zeigt sich der Uebelstand, dass, wenn sie gleich in eine Temperatur von 100° C. gebracht werden, sie schmelzen und sich mit einem Häutchen bekleiden, welches die Wasserdämpfe nicht durchlässt. Löwe (9) trocknet deshalb 8—10 Grm. der feingeschabten Seife, um das Zusammenschmelzen zu verhüten, zuerst bei 60—70° C. und dann bei 100—105° C. bis zum constanten Gewicht. Man führt dies zweckmässig auf einem grossen Uhrglase aus, welches man zur Wägung mit einem zweiten, luftdicht aufgeschliffenen bedeckt. Gladding (10) empfiehlt zur Wasserbestimmung ein Becherglas von ca. 100 Cbcm. Inhalt, dessen Boden bis zu einer Höhe von ca. 1·3 Cbm. mit ausgeglühtem Quarzsand bedeckt ist, sammt einem Glasstabe zu wiegen. Dann bringt man ca. 5 Grm. der Seife hinein, wägt wieder, giebt etwa 25 Cbcm. Alkohol hinzu und erwärmt unter zeitweiligem Umrühren auf dem Wasserbade bis zur Gewichtsconstanz. Der Gewichtsverlust ist Wasser. Das letztere Verfahren empfiehlt sich besonders für Schmierseife, die man nach dem ersteren schwer vollkommen trocken bekommt. Da die genaue Wasserbestimmung in einer Seife immerhin ihre Schwierigkeiten hat und die ausgetrockneten Seifen obendrein sehr leicht wieder Wasser anziehen, so ziehen

manche Chemiker vor, den Wassergehalt indirekt zu bestimmen, d. h. sie ermitteln das Wasser aus der Differenz.

Um den Trockengehalt einer Seife zu bestimmen, hat man auch vorgeschlagen dieselbe auszusalzen. Man trägt die abgewogene Probe in eine gesättigte Kochsalzlösung ein und erhitzt zum Sieden. Die Seife ballt sich dabei zu einer festen, wasserarmen Masse zusammen, die nach dem vollständigen Austrocknen gewogen werden kann. Der Gewichtsverlust ergiebt den ursprünglichen Gehalt an Feuchtigkeit sowie an fast allen Verunreinigungen. Die Methode kann jedoch wenig Anspruch auf Genauigkeit machen, da das Verhalten der Seifen aus verschiedenen Fetten gegen Salzlösung ein sehr verschiedenes ist und ausserdem die ausgeschiedene Seife stets Salz zurückhält; am bedeutendsten ist dies bei Seifen aus Cocosöl und Kernöl.

Um den Fettsäuregehalt zu bestimmen, entnimmt man 6—10 Grm. Seife, theils aus dem Innern der Stücke, wo mehr Feuchtigkeit vorhanden, theils von dem mehr ausgetrockneten Rande, um dem mittleren Feuchtigkeitsgehalt näher zu kommen, übergiesst sie in einer Porzellanschale mit ihrem 20—30fachen Gewicht 12 fach verdünnter Schwefelsäure und erwärmt so lange, bis die klare Fettsäure obenauf schwimmt. Aus Oelsäuren scheidet sich die Fettsäure leichter ab als aus Talgseifen; erstere ist sehr schwer ohne Verlust von der darunter befindlichen Flüssigkeit zu trennen, da sie nicht vollkommen erstarrt. Man hilft sich durch Zusatz von 6—10 Grm. einer genau abgewogenen Menge von gut getrocknetem weissem Wachs oder von Stearinsäure, welche mit den Fettsäuren zusammengeschmolzen werden. Die Masse stellt dann eine zusammenhängende, nach dem Erkalten harte Scheibe dar, die sich von der Flüssigkeit und der Wand mit Hilfe eines Spatels leicht abheben lässt. Man legt den Kuchen auf ein Filter und wäscht ihn mit destillirtem Wasser so lange ab, als dieses noch Schwefelsäure aufnimmt, d. h. die Reaction mit Chlorbarium zeigt. Das Trocknen des Fettsäurekuchens geschieht unter einer Glocke neben einem Gefäss mit Schwefelsäure (am besten, jedoch nicht nothwendigerweise, unter einer Luftpumpe), bis kein Gewichtsverlust mehr eintritt. Vom Gesammtgewicht des Kuchens wird zunächst der des zugesetzten Wachses oder der Stearinsäure abgezogen. Der Rest stellt das Hydrat der Fettsäure, falls man nicht mit Harzseifen zu thun hatte, dar und darf deshalb nicht so in das Resultat der Analyse eingestellt werden, vielmehr muss erst eine Umrechnung in die wasserfreien Fettsäuren vorgenommen werden. Die Stearinsäure-, Palmitinsäure- und Oelsäurehydrate haben einen nahezu gleichen Wassergehalt, der zu vorliegendem Zweck genau genug zu 3·25% angenommen werden kann. Von dem gefundenen Gewicht sind daher 3·25% in Abzug zu bringen und der Rest als Fettsäure in der Analyse anzuführen. (Bei vielen Seifenanalysen geschieht dies indes nicht, sondern man stellt die Fettsäure als Hydrat in die Analyse, ein Umstand, auf den bei Beurtheilung der Resultate wohl zu achten ist.)

Um zu bestimmen, ob eine Seife unverseiftes Fett enthält, mischt man dieselbe fein gepulvert mit Sand, trocknet bei 100° C. und zieht dann mit Petroläther aus. Der nach dem Verdunsten des letzteren verbleibende Rückstand kann aus Neutralfett oder Kohlenwasserstoffen bestehen. Letztere können daher rühren, dass entweder die verarbeiteten Fette schon Mineralöle enthielten, oder der Seife selbst Kohlenwasserstoffe beigemischt waren. Den nach dem Verdunsten des Petroläthers verbleibenden Rückstand hat man auf seine Verseifbarkeit zu prüfen und so seine Natur festzustellen. Die Angabe, welche

häufig gemacht wird, dass freies Fett durch den Griff angezeigt werde, indem die Seife sich fettig anfühle, ist nicht zutreffend, da auch neutrale Kernseifen, z. B. solche, bei deren Bereitung Baumwollsaatöl mit verwandt wurde, diesen fettigem Griff ebenfalls haben können.

Die Frage, aus welchen Fetten eine Seife dargestellt ist, ist für den Chemiker sehr schwer, häufig gar nicht zu beantworten. Anhaltspunkte lassen sich durch Bestimmung des Schmelzpunktes und des Verseifungswerthes der ausgeschiedenen Fettsäuren gewinnen. Zu diesen Bestimmungen darf man natürlich nicht die von der Fettsäurebestimmung herrührenden fetten Säuren benutzen, wenn denselben Wachs oder Stearinsäure beigemischt war. Man muss in diesem Falle eine weitere Menge Seife mit Säure zerlegen. An den so gewonnenen fetten Säuren bestimmt man den Schmelzpunkt und den Verseifungswerth.

Ob eine Seife Harz enthält, ist meist an ihrer Farbe und ihrem Geruch leicht zu erkennen; schwerer dagegen ist es, die Menge des Harzes zu bestimmen. Nach GLADDING (11) werden von den durch Zersetzung der Seife mit Säure erhaltenen Fettsäuren 0·5 Grm. in einer kleinen Flasche mit 20 Cbcm. 95proc. Alkohol bis zur Lösung geschüttelt, alsdann wird ein Tropfen Phenolphtaleïn und soviel concentrirte Kalilauge tropfenweise zugesetzt, bis eben die alkalische Reaction auf Hinzufügung des letzten Tropfens eintritt. Man erhitzt nun im Wasserbade bis zur vollständigen Verseifung und füllt nach dem Erkalten die Masse mit Aether auf 100 Cbcm. (Man thut hier gut, nicht, wie GLADDING angiebt, zwei verschiedene Flaschen anzuwenden, sondern die Operation gleich im 100 Cbcm.-Kolben vorzunehmen, da man so das lästige Umfüllen spart.) Hierauf fügt man etwa 1 Grm. feinzerriebenes neutrales Silbernitrat hinzu und schüttelt so lange, bis die Silbersalze der fetten Säuren sich ähnlich wie Chlorsilber ballen. Nun nimmt man mittelst einer Pipette 50—70 Cbcm. der über dem Niederschlag stehenden, klaren Flüssigkeit ab und bringt sie in einen graduirten, mit gut schliessendem Stöpsel versehenen Cylinder und setzt etwas Silbernitrat hinzu, das beim Schütteln die Flüssigkeit nicht trüben darf. Dann werden 20 Cbcm. verdünnter Salzsäure (auf 1 Thl. Säure 2 Thle. Wasser) zugesetzt, geschüttelt und ein beliebiger Theil der obenstehenden Flüssigkeit zur Trockniss verdunstet (am besten in einem leichten Glasschälchen) und gewogen. Der Rückstand wird als Harz in Rechnung gebracht und, da Spuren Silberoleat in Alkohol-Aether löslich sind, auf je 10 Cbcm. des übrigen Flüssigkeitsgewichts eine Correctur von 0·00235 Grm. Oelsäure abgezogen.

Bei der Berechnung ist wohl zu beachten, dass alles Harz sich im oben schwimmenden Aether befindet, und man deshalb genau beobachten muss, welches Volumen die Aether-Alkohol-Schicht, welche obenauf schwimmt, einnimmt, da man auf sie den abgehobenen und verdunsteten Theil beziehen muss. (Wenn man nämlich zu den abgehobenen 50—70 Cbcm. Aether-Alkohol-Lösung die 20 Cbcm. Salzsäure zufügt, so verringert sich das Volumen der obenaufschwimmenden Schicht erheblich.) — Wird nach der angegebenen Art genau gearbeitet, so erhält man recht gute Resultate.

Das Alkalimetall einer Seife ist Kalium oder Natrium oder ein Gemenge beider. Um die Art des Alkali zu bestimmen, scheidet man aus einer Seifenlösung die fetten Säuren ab und prüft dann mit alkoholischer Platinchloridlösung, welche bei Gegenwart von Kali einen gelben Niederschlag erzeugt. Die Mengenbestimmung der Alkalien erfolgt, wenn nur eins derselben zugegen ist, auf alkalimetrischem Wege. Man zerlegt die Seife durch überschüssige

Normalsäure, lässt die fetten Säuren sich abscheiden und bestimmt dann durch Zurücktitriren mit kaustischem Alkali die Menge der überschüssig zugesetzten Säure. Die Differenz giebt die zur Neutralisation des Alkali der Seife verwandte Säure und daraus die Menge des Alkali selbst. Sollte die Zerlegung durch die Säure nicht leicht genug von Statten gehen, so setzt man etwas Weingeist zu, wodurch die Seife sich löst und leichter zerlegbar wird. Erwärmen oder gar Kochen ist zu unterlassen.

Sind Kali und Natron vorhanden und ist die Menge beider Alkalien festzustellen, so bestimmt man in einer Probe das Gesammtalkali alkalimetrisch; eine zweite Probe zerlegt man mit Salzsäure und bestimmt in der Lösung mit Platinchlorid das Kali. Aus dem gefundenen Kali und dem Gesammtalkali berechnet man das Natron.

Zur Bestimmung der Alkalien kann auch folgender Weg eingeschlagen werden: Man bringt die abgewogene Seife in kleinen Portionen in einen Platintiegel, verbrennt das Organische mit der Vorsicht, dass nichts übersteigt und behandelt die Asche, die aus dem Tiegel ausgespült worden, alkalimetrisch. Für gewöhnlich begnügt man sich, den ganzen aus der Filtration berechneten Alkaligehalt bei den harten Seifen als Natriumoxyd, (Na_2O), und bei den weichen Seifen als Kaliumoxyd, (K_2O), anzuführen, unbekümmert darum, ob geringe Mengen des anderen Alkalis zugegen sind.

Ob eine Seife freies Alkali, d. h. Aetzkali oder Carbonat enthält, erkennt man durch Zusatz von etwas Phenolphtaleïn zur alkoholischen Lösung derselben, wobei Rothfärbung eintritt, ferner, indem man eine frische Schnittfläche mit Quecksilberchloridlösung, welche Gelbfärbung, oder mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches eine schwarze Färbung giebt, betupft. Die Reaction mit Quecksilberchlorid ist jedoch ziemlich unsicher. Referent hat wiederholt beobachtet, dass Seifen, welche frisch ganz deutlich darauf reagirten, dies nach längerem Liegen nicht mehr thaten.

Ferner tritt bei Quecksilberchlorid nicht die Gelbfärbung ein, wenn die Seife bei geringem Gehalt an kaustischem oder kohlensaurem Alkali zugleich Chlorkalium oder Chlornatrium enthält.

Um die Menge des unverseiften Alkalis zu bestimmen, kocht man eine abgewogene Menge Seife mit destillirtem Wasser und trägt in die heisse Lösung festes Kochsalz in kleinen Portionen ein. Die Seife gerinnt hierdurch und scheidet sich ab, während das unverbunden gewesene Alkali in der Kochsalzlösung bleibt. Der Zusatz von Kochsalz wird solange fortgesetzt, bis die letzten Portionen sich nicht mehr lösen. Die Kochsalzlösung wird in ein Becherglas gebracht, die Waschwässer vom Abspülen der Seife mit gesättigter Kochsalzlösung werden hinzugefügt, worauf man alkalimetrisch bestimmt, wieviel Alkali vorhanden ist, nachdem man sich zuvor mit Curcuma- oder Lackmuspapier von der Gegenwart desselben überzeugt hat.

Um einen etwaigen Glyceringehalt in einer Seife zu bestimmen, löst man 25 Grm. der letzteren in heissem Wasser, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, schmilzt die fetten Säuren mit Wachs zusammen, lässt erkalten, hebt den Fettkuchen ab und dampft die durch kohlensaures Natron genau neutralisirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne ein. Den aus schwefelsaurem Natron und Glycerin bestehenden Rückstand behandelt man mit Alkohol, welcher das schwefelsaure Natron ungelöst zurücklässt. Die filtrirte alkoholische Lösung wird verdunstet, der Rückstand nochmals mit Alko-

hol behandelt und die abermals filtrirte Lösung in einem Platinschälchen im Wasserbade verdunstet. — Auf Genauigkeit kann das Verfahren wegen der Flüchtigkeit des Glycerins keinen Anspruch machen. Bei Seifen, welche einen Zuckergehalt nicht fürchten lassen, kann man eine genaue Glycerinbestimmung in folgender Weise vornehmen (12): Man löst, je nach dem vermutheten Glyceringehalte, 5—10 Grm. Seife in Methylalkohol auf, filtrirt und verjagt den Alkohol durch Abdampfen. Der Rückstand wird in heissem Wasser gelöst und die Seife mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Dann erwärmt man, bis sich die Fettsäuren klar abgeschieden haben. Bei flüssigen Fetten setzt man zweckmässig etwas hartes Paraffin zu, um die obenauf schwimmenden Fettsäuren bei dem nun folgenden Abkühlen, welches durch Einstellen der Schale in kaltes Wasser bewirkt wird, zum Erstarren zu bringen. Man filtrirt in einen geräumigen Kolben, wäscht gut nach, neutralisirt nach Zusatz eines Tropfens Phenolphtaleïn mit Kalilauge und setzt noch 10 Grm. Aetzkali hinzu. Dann lässt man bei gewöhnlicher Temperatur so viel einer ca. 5 proc. Permanganatlösung zufliessen, bis die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern blau oder schwärzlich gefärbt ist. Sodann erhitzt man zum Kochen, wobei Manganhyperoxyd ausfällt und die Flüssigkeit roth wird, und setzt soviel, aber nicht mehr wässrige schweflige Säure hinzu, als zu vollständiger Entfärbung nothwendig ist, wobei die Flüssigkeit noch stark alkalisch bleiben muss. Man filtrirt durch ein glattes Filter von solcher Grösse, dass es mindestens die Hälfte der ganzen Flüssigkeit auf einmal aufnehmen kann, und wäscht mit siedendem Wasser sehr gut aus. Die letzten Waschwässer sind häufig durch etwas Mangansuperoxyd getrübt; diese Trübung verschwindet aber bei der nun folgenden Ansäurung mit Essigsäure, indem die dadurch frei werdende schweflige Säure zur Wirkung gelangt. Die Flüssigkeit wird jetzt bis nahe zum Sieden erhitzt und mit 10 Cbcm. einer 10—12 proc. Lösung von Chlorcalcium oder essigsaurem Kalk gefällt. Bei grösserem Kalkzusatz fallen reichliche Mengen Gyps aus, welche die Bestimmung ungenau machen. Der Niederschlag enthält ausser oxalsaurem Kalk stets noch Kieselsäure. Man darf ihn deshalb nach dem Glühen nicht als reinen kohlensauren Kalk, bezw. als Calciumoxyd ansprechen, sondern nimmt die Bestimmung des darin enthaltenen oxalsauren Kalkes am besten mittelst Titration, entweder mit Permanganat in saurer Lösung oder nach dem Glühen alkalimetrisch vor. Schlägt man den letzten Weg ein, so löst man den geglühten Niederschlag in ca. $\frac{1}{2}$-Normalsalzsäure und titrirt unter Zusatz von Methylorange als Indicator mit ca. $\frac{1}{2}$-Normalnatronlauge zurück. Der Titer der Salzsäure ist meist auf kohlensaures Natron gestellt; 106 Thle. kohlensaures Natron entsprechen 92 Thln. Glycerin.

Zucker lässt sich in Transparentseifen in der Weise nachweisen, dass man die Seife in kochendem Wasser löst und aussalzt. Das Salzwasser wird eingedampft und der Rückstand geglüht. Ein Caramelgeruch neben etwaigem Acroleïngeruch, welcher von Glycerin herrührt, zeigt den Zuckergehalt an.

Da Transparentseifen heute mit und ohne Sprit hergestellt werden, so ist es jetzt oft von Wichtigkeit zu ermitteln, ob eine Seife Alkohol enthält. Zum Nachweis desselben mischt VALENTA (13) 50—60 Grm. Seife mit Bimsstein und destillirt zuerst bei 110°, dann bei 120° im Paraffinbade ab. Mit dem Destillate wird die Jodoformprobe gemacht, welche nach HAGER in folgender Weise ausgeführt wird. Man versetzt die zu prüfende Flüssigkeit mit 5—6 Cbcm. einer 10 proc. Kalilösung, erwärmt auf 40—50° und giebt so viel einer mit Jod gesättigten 16 bis 20 proc. Jodkaliumlösung hinzu, dass die Flüssigkeit gelbbräunlich gefärbt er-

scheint. Verschwindet die Farbe beim Umschütteln nicht, so setzt man mittelst des Glasstabes gerade so viel Kalilauge hinzu, dass völlige Entfärbung eintritt. Es scheiden sich dann entweder sofort oder nach einigem Stehen gelbe Krystalle von Jodoform aus, die unter dem Mikroskope als sechsstrahlige Sterne oder sechseckige Tafeln erscheinen.

Die Abscheidung der zur Parfümirung der Seifen zugesetzten ätherischen Oele kann nach BARFOED (14) in zweierlei Weise geschehen: Man extrahirt die Seife bei gewöhnlicher Temperatur mit Aether, filtrirt durch ein mit Aether benetztes Filter und wäscht mit derselben Flüssigkeit nach. Die Lösung wird mit Wasser geschüttelt, um etwa in dieselbe mit übergegangene Seife zu entfernen, und dann verdunstet. Oder man löst die Seife in Wasser, versetzt mit etwas Schwefelsäure oder Chlorcalcium, um das starke Schäumen zu verhindern, und treibt dann durch Destillation mit Wasserdampf die flüchtigen Oele ab. Aus dem Destillate sammelt man das Oel durch Ausschütteln mit Aether. Ueber die Natur des Oeles giebt der Geruch Aufschluss.

Die Füllungsmittel für Seifen sind theils wasserlösliche Salze, namentlich Chlorkalium, Chlornatrium, schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron, kohlensaure Alkalien und Wasserglas, theils in Wasser unlösliche Mineralsubstanzen, wie Talk, Schwerspath, Kieselguhr etc., theils organische Substanzen, namentlich Kartoffelmehl. Zur Ermittlung von Beimengungen löst man die feingeschnittene Seife in der 8—10 fachen Menge 90 proc. Alkohols durch mässiges Erwärmen auf dem Wasserbade, filtrirt, wäscht den Rückstand mit Alkohol, trocknet bei 100° C. und wägt ihn. Ganz ohne Rückstand sind nur die mit Hilfe von Sprit hergestellten Transparentseifen in Alkohol löslich.

Zur Bestimmung des in Wasser löslichen Theils des Rückstandes extrahirt man denselben mit kaltem Wasser, bringt ihn auf ein bestimmtes Volumen und nimmt Theile davon zu den Bestimmungen der Schwefelsäure, des Chlors, der Kieselsäure und der Alkalien. Die an Alkalien gebundene Kohlensäure kann bei Abwesenheit von Wasserglas durch Titriren bestimmt werden; sonst zieht man eine directe Kohlensäure-Bestimmung vor. Ein Gehalt der Seifen an Wasserglas wird auch dadurch gefunden, dass man die wässrige Lösung mit einer Säure zersetzt. Die Kieselgallerte scheidet sich am Boden der Flüssigkeit ab, während die fetten Säuren obenauf schwimmen. Man sammelt die in der salzigen Flüssigkeit suspendirte, oder am Boden derselben abgeschiedene Gallerte auf einem Filter, wäscht sie aus, trocknet, erhitzt und wägt sie. Seife, welcher Wasserglaslösung beigemischt ist, wird sich in Weingeist nicht ganz lösen lassen, da dieser dem Wasserglas viel Alkali entzieht und die Kieselgallerte ungelöst zurücklässt.

Kocht man den in Alkohol unlöslichen Theil mit Wasser, so bildet sich bei Gegenwart von Stärkemehl eine dickliche Lösung, welche sich auf Zusatz einiger Tropfen Jodtinktur blau färbt. Um auf Leim zu prüfen, extrahirt man den in Alkohol unlöslichen Theil der Seife mit heissem Wasser. Die Lösung gelatinirt beim Erkalten und giebt einen Niederschlag, wenn man sie mit Gerbsäurelösung versetzt. Mineralöle und Mineralfette lassen sich leicht durch ihre Unverseifbarkeit nachweisen.

Zum Nachweis von Talk, Schwerspath, Kieselguhr etc. glüht man den in Wasser unlöslichen Theil des Rückstandes, um die organischen Substanzen zu zerstören, und prüft ihn dann auf seine Bestandtheile. C. DEITE.

Selen.*) Geschichte. Das Selen wurde im Jahre 1817 von BERZELIUS im Bleikammerschlamm der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm in Schweden, in welcher Schwefelkies von Falun verarbeitet wurde, entdeckt (1). BERZELIUS nannte das neue Element »Selen« von σελήνη, Mond, wegen vielfacher Uebereinstimmung in Eigenschaften und Vorkommen mit dem schon 1798 von KLAPROTH entdeckten Tellur (von *tellus*, Erde).

Vorkommen. Das Selen gehört zu den seltenen Elementen, denn obgleich ziemlich verbreitet auf der Erde, findet es sich doch nirgends in grosser Menge, und eigentliche Selenmineralien sind immer selten. Es kommt in der Natur fast stets als Begleiter des ihm nahe verwandten Schwefels vor, zuweilen mit ihm verbunden, häufiger aber in Form von Metallseleniden den natürlichen Sulfiden beigemengt.

Gediegen soll Selen sich bei Culebras in Mexiko finden; in Verbindung mit Schwefel kommt es auf der liparischen Insel Volcano (2), sowie auf einer vulkanischen Insel Neuseelands (3) vor.

Von schwedischen Fundorten sind zu nennen Falun, dessen Mineralien zuweilen 5% Selengehalt aufweisen (4), Atwidaberg und Skrikerum in Smaland (5). In Deutschland finden sich selenhaltige Erze namentlich am Harz bei Tilkerode, Clausthal und Zorge, sowie in Thüringen bei Hildburghausen. Von weiterem Vorkommen sind namentlich von Bedeutung San Onofre in Mexiko und Cacheuta in der Provinz Mendoza der süd-amerikanischen Republik Argentina. Letztere Fundorte gehören zu den ergiebigsten, da in Seleniden aus den Anden 29·7 bis 48·4% Selen gefunden wurden (6), hauptsächlich gebunden an Blei, Kupfer und Silber (6, 7, 9), zuweilen auch an Kobalt und Eisen (6); in einem mexikanischen Selenwismuth waren 24·1% Selen enthalten (8).

Von eigentlichen Selenmineralien sind zu erwähnen:

Clausthalit, Selenblei = PbSe (Reinsberg bei Freiberg i. S.; Clausthal, Zorge, Tilkerode am Harz; Mendoza in Süd-Amerika);

Selenkupfer = Cu_2Se (Lerbach am Harz; Skrikerum in Schweden);

Selenkupferblei, Selenbleikupfer, Zorgit, PbSe mit Cu_2Se in wechselndem Verhältniss (Zorge, Tilkerode am Harz, Glasbachgrund in Thüringen);

*) 1) BERZELIUS, SCHWEIGG. Journ. 23, pag. 309; weitere Angaben pag. 430; 34, pag. 79; POGG. Ann. 7, pag. 242; 8, pag. 423. 2) STROMEYER, SCHWEIGG. Journ. 43, pag. 452. 3) R. W. EMERSON MAC IVOR, Chem. News 56, pag. 251; Jahresber. 1887, pag. 392. 4) TH. NORDSTRÖM, Ber. 12, pag. 1723. 5) Handwörterbuch d. Chem. von LIEBIG etc. Braunschweig 1859, 7, pag. 789. 6) F. PISANI, Compt. rend. 88, pag. 391; Jahresber. 1879, pag. 1182. 7) FR. HEUSLER und H. KLINGER, Ber. 18, pag. 2556. 8) OTTO-MICHAELIS, Lehrb. I. Bd., pag. 770. 9) A. STELZNER, Jahresber. 1874, pag. 1234. 10) S. L. PENFIELD, Jahresber. 1886, pag. 2225. 11) V. FERNANDEZ und S. NAVIA, Jahresber. 1877, pag. 1265; vergl. MALLET, Jahresber. 1878, pag. 1201; BRUNS, daselbst, pag. 1202. 12) J. W. MALLET, Sill. Amer. Journ. (3) 15, pag. 294; Jahresber. 1878, pag. 1201. 13) A. FRENZEL, Jahresber. 1874, pag. 1234; vgl. V. FERNANDEZ, Jahresber. 1877, pag. 1265. 14) R. KEMPER, Arch. Pharm. (2) 101, pag. 25; Jahresber. 1860, pag. 84. 15) L. F. NILSON, Ber. 7, pag. 1719. 16) LAMY, Compt. rend. 74, pag. 1285. 17) SCHEURER-KESTNER, Compt. rend. 74, pag. 1286; vgl. auch Ber. 5, pag. 482. 18) J. PERSONNE, Ber. 5, pag. 432; Compt. rend. 74, pag. 1199. 19) DRINKWATER, Ber. 16, pag. 1359; aus The Analyst 8, pag. 63. 20) E. DIVERS, Jahresber. 1885, pag. 2056. 21) DRINKWATER, Ber. 17 Ref., pag. 5; aus The Analyst 8, pag. 241. 22) W. B. HART, Jahresber. 1883, pag. 280. 23) G. LUNGE, Ber. 20, pag. 2031. 23) CH. VIOLETTE, Compt. rend. 70, pag. 729; Ber. 3, pag. 421. 25) RÖSSLER, Ann. 180, pag. 240 26) L. OPIFICIUS, DINGL. pol. Journ. 224, pag. 414. 27) H. DEBRAY, Ber. 9, pag. 851. 28) STEINBECK, OTTO-MICHAELIS Lehrb. I,

Selensilber = Ag_2Se, (Tilkerode am Harz);
Eukairit = $Cu_2Se + Ag_2Se$, (Skrikerum in Smaland; Wüste Atacama in Chile);
Crookesit = (Cu Tl Ag)Se (Skrikerum);
Tiemannit = HgSe (10) (Clausthal, Tilkerode, Zorge);
Onofrit = HgSe + 4HgS (San Onofre, Mexiko);
Lerbachit = PbSe + HgSe (Lerbach und Tilkerode am Harz);
Silaonit = Bi_3Se (11), (Guanaxuato in Mexiko);
Guanajuatit = Bi_2Se_3 + S (12), wohl identisch mit
Selenwismuthglanz oder (nach DANA)
Frenzelit = $2Bi_2Se_3 \cdot Bi_2S_3$ (13) (Guanaxuato in Mexiko).

In Seleniden aus den Anden wurden ferner als wesentliche Bestandtheile die Verbindungen $Ag_2Se + 2PbSe + 2CuSe$ und $Ag_2Se + Cu_2Se + 4CuSe$ nachgewiesen (7).

In sehr kleinen Mengen, oft durch die Analyse nicht direkt bestimmbar, findet sich das Selen in gewissen natürlich vorkommenden Sulfiden, so namentlich in Eisenkiesen, Kupferkiesen, Kupferschiefern und Zinkblenden.

Bei der Verarbeitung derselben im grossen Maassstabe auf die betreffenden Metalle oder zur Darstellung von Schwefelsäure verflüchtigt sich das Selen und condensirt sich in den Räumen, in welche die flüchtigen Röstprodukte zunächst eintreten. So gelangt das Selen in die Flugstaubkammern der Mansfelder Hütte und in die Bleikammern der Schwefelsäure-Fabriken. Im Flugstaube der Röstöfen der Mansfelder Werke wurden bis 9% Selen gefunden (14); der Schlamm der Faluner Schwefelsäure-Fabrik enthält etwa 2·5% Selen (15). Ein Theil des Selens bleibt in der Kammersäure gelöst und geht so in die Schwefelsäure des Handels über, die manchmal einen nicht unbedeutenden Gehalt aufweisst (16, 17); so enthielt eine Schwefelsäure aus kupferhaltigen, französischen Pyriten 0·066 Grm. Se im Liter (18), andere Handels-Sorten sogar 0·5% und darüber (19). Das Selen ist in der Schwefelsäure in Form von Selenschwefeltrioxyd, $SeSO_3$ (s. dies.) (20) oder auch als selenige Säure gelöst und geht bei der Darstellung von Sulfat durch Einwirkung solcher selenhaltiger Säure auf Chlornatrium in die entstandene Salzsäure über, indem sich zunächst flüchtiges Selenchlorür bildet:

$$2SeSO_3 + 2HCl = Se_2Cl_2 + H_2SO_4 + SO_2.$$

pag. 773. 29) BÖTTGER, Arch. Pharm. (2) 90, pag. 298; Journ. pr. Chem. 71, pag. 512; Jahresber. 1857, pag. 122. 30) R. BÖTTGER, Journ. pr. Chem. 94, pag. 439; Jahresber. 1865, pag. 43. 31) O. PETTERSSON, Ber. 6, pag. 1466. 32) DE FORCRAND, Compt. rend. 95, pag. 129; Ber. 15, pag. 2228. 33) KIENLEN, Bull. soc. chim. 37, pag. 440; Ber. 15, pag. 1753. 34) H. BORNTRÄGER, DINGLER's pol. Journ. 247, pag. 505. 35) LIEBE, Chem. Centralbl. 1860, pag. 367; Jahresber. 1860, pag. 84. 36) HITTORF, POGG. Ann. 84, pag. 214; im Ausz.: Ann. 80, pag. 265. 37) C. RAMMELSBERG, Berl. Akad. Ber. 1874, pag. 188; POGG. Ann. 152, pag. 151; Ber. 7, pag. 669. 38) REGNAULT, Ann. chim. phys. (3) 46, pag. 257; POGG. Ann. 98, pag. 396. 39) SCHAFFGOTSCH, Ann. 68, pag. 247; Journ. pr. Chem. 43, pag. 308. 40) CH. FABRE, Compt. rend. 103, pag. 53; Ber. 19, Ref. pag. 524. 41) H. N. DRAPER und R. J. MOSS, Chem. News 33, pag. 1; Jahresber. 1876, pag. 180. 42) B. RATHKE, Habilit.-Schrift, Halle 1869; Ann. 152, pag. 181. 43) MITSCHERLICH, Berl. Akad. Ber. 1855, pag. 409; Journ. pr. Chem. 66, pag. 257. 44) SCHAFFGOTSCH, POGGEND. Ann. 90, pag. 66; Journ. pr. Chem. 60, pag. 312. 45) A. BETTENDORF und A. WÜLLNER, POGG. Ann. 133, pag. 293; Jahresber. 1868, pag. 69. 46) H. FIZEAU, Compt. rend. 68, pag. 1125; POGGEND. Ann. 138, pag. 26. 47) W. SPRING, Bull. Acad. Belg. 1881, (3) 2, pag. 88; Ber. 14, pag. 2580. 48) TH. CARNELLEY und W. C. WILLIAMS, Journ. Chem. Soc. 35, pag. 563; Ber. 12, pag. 1360. 49) L. TROOST, Compt. rend. 94, pag. 1508; Ber. 15, pag. 1751. 50) H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und L. TROOST, Compt. rend. 49, pag. 239; 56,

Das übergegangene Selenchlorür zersetzt sich dann, je nach der An- oder Abwesenheit von schwefliger Säure, in der Salzsäure weiter, nach der Gleichung:

$$Se_2Cl_2 + SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl + 2Se$$

oder in folgender Weise:

$$2Se_2Cl_2 + 3H_2O = 3Se + 4HCl + H_2SeO_3 \quad (20).$$

Der Selengehalt der rohen Salzsäure soll neben dem Eisengehalt nicht selten Ursache der gelben Färbung derselben sein (22). Eine selenhaltige Salzsäure färbt bei der Arsenprobe nach REINSCH das blanke Kupfer in der gleichen Weise grau, wie arsenhaltige, aber das beim Erhitzen des Kupferstreifens im einseitig geschlossenen Rohre erhaltene krystallinische Sublimat sieht anders aus und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit charakteristisch lauchgrüner Farbe (21, 209).

Hinsichtlich der selenhaltigen Schwefelsäure ist zu beachten, dass eine solche bei der Prüfung auf Stickstoff-Verbindungen sowohl die Diphenylamin- und Indigoprobe, als auch die Eisenoxydulsalzprobe giebt. Im letzteren Falle trübt sich aber nach einiger Zeit die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Selen roth. Dagegen ist die Brucinreaction auf Nitrose auch bei Anwesenheit von Selen zuverlässig (23).

Auch einige Metalle des Handels zeigen zuweilen Selengehalt. Aus Kupfer wurde nach der Oxydation durch Erhitzen ein Sublimat von Selendioxyd erhalten und bei der Verarbeitung von Blicksilber werden nicht unerhebliche Mengen von Selen gewonnen (25, 26). Feinsilber wird durch einen Selengehalt, auch wenn dieser nicht einmal 0·1 § beträgt, ungünstig beeinflusst und die daraus hergestellten Legirungen fallen leicht brüchig, blasig und fleckig aus. Der Selengehalt des Silbers kann sowohl aus dem Erze stammen, als auch bei der Scheidung nach D'ARCET mittelst concentrirter Schwefelsäure in dasselbe übergehen (27).

Darstellung. Für die Gewinnung von Selen kommen gegenwärtig vorzugsweise der Flugstaub der Mansfelder Hüttenwerke und der Bleikammerschlamm der Schwefelsäurefabriken in Betracht. Die Abscheidung des Selens aus diesem Material gründet sich hauptsächlich auf die Flüchtigkeit des Selens in freiem Zustande, auf die leichte Reducirbarkeit seiner Oxyde und auf die Löslichkeit des Selens in schwefligsauren Alkalien und in Cyankalium.

Aus sehr reichhaltigem Flugstaub lässt sich nach vorhergehendem Auswaschen mit Wasser

---

pag. 891; Ann. 113, pag. 42; 127, pag. 274. 51) GERNEZ, Compt. rend. 74, pag. 803 u. 1190. 52) PLÜCKER u. HITTORF, Jahresber. 1864, pag. 111. 53) J. WERTHER, Journ. pr. Chem. 88, pag. 180. 54) E. PETERSEN, Zeitschr. physik. Chem. 8, pag. 612. 55) G. SALET, Compt. rend. 73, pag. 742; Bull. soc. chim. (2) 16, pag. 195. 56) DITTE, Compt. rend. 73, pag. 622; Bull. soc. chim. (2) 16, pag. 229. 57) J. CHAUTARD, Compt. rend. 79, pag. 1123. 58) J. L. SIRKS, POGG. Ann. 143, pag. 429; Jahresber. 1871, pag. 151. 59) H. BORNTRÄGER, DINGLER's pol. Journ. 242, pag. 55. 60) HITTORF, POGGEND. Ann. 84, pag. 214; Ann. 80, pag. 265. 61) W. SIEMENS, POGG. Ann. 159, pag. 117; DINGLER's Journ. 217, pag. 61. 62) S. KALISCHER, WIEDEM. Ann. 31, pag. 101. 63) SALE, Lond. Roy. Soc. Proceed. 21, pag. 283; POGGEND. Ann. 150, pag. 333. 64) W. SMITH, Ber. 6, pag 204; vgl. auch ROSSE, Philos. Mag. (4) 47, pag. 161. 65) L. A. FORSSMANN, WIEDEM. Ann. 2, pag. 513. 66) W. SIEMENS, Berl. Akad. Ber. 1877, pag. 299; WIEDEM. Ann. 2, pag. 521. 67) W. G. ADAMS, Lond. Roy. Soc. Proc. 24, pag. 163; POGG. Ann. 159, pag. 619. 68) Derselbe, Lond. Roy. Soc. Proc. 23, pag. 535. 69) W. G. ADAMS und E. DAY, Lond. Roy. Soc. Proc. 25, pag. 113. 70) M. BELLATI und S. LUSSANA, Gazz. chim. ital. 12, pag. 391; Ber. 21, Ref. pag. 132. 71) DINGLER's pol. Journ. 217, pag. 61. 72) R. SABINE, Philos. Mag. (5) 5, pag. 401; Jahresber. 1878, pag. 145. 73) GRAHAM BELL, Jahresber. 1880, pag. 193. 74) A. BREGUET, Jahresber. 1880, pag. 193. 75) SH. BIDWELL, Jahresber. 1881, pag. 96; 1883, pag. 214; 1885, pag. 248 u. 249. 76) J. W. CLARK,

durch einfaches Abdestilliren Selen erhalten, so aus einem Spursteinflugstaub einer Hütte bei Hettstädt 20–22 g (28). Oder man schlämmt den Flugstaub, wäscht die schwereren, sich zu Boden setzenden Theile erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser, schmilzt mit Pottasche und Soda, laugt aus, lässt die braunrothe Flüssigkeit an der Luft stehen, sammelt das nach einiger Zeit ausgeschiedene Selen auf einem Filter und reinigt es durch Destillation [BÖTTGER (29)]. Das hierbei zunächst gebildete Alkaliselenid wird beim Stehen an der Luft unter Abscheidung von Selen zersetzt. Das Verfahren lässt sich auch auf Selenschlamm anwenden und dahin abändern, dass man mit Kalilauge kocht, und ist dann auch zur Abscheidung des Selens aus selenhaltigem Schwefel zu empfehlen.

Die Oxydation des Selens behufs nachheriger Abscheidung durch Reduction kann auf trocknem oder nassem Wege geschehen. Im ersteren Falle mengt man den ausgewaschenen und getrockneten Schlamm mit Salpeter und kohlensaurem Kalium und trägt das Gemenge in kleinen Portionen in einen glühenden Tiegel ein. Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit starker Salzsäure erwärmt und sodann durch Einleiten von schwefliger Säure in der Wärme das Selen gefällt [WÖHLER (126)]. Nach der zweiten, ebenfalls von WÖHLER angegebenen Methode rührt man den Bleikammerschlamm mit einem Gemisch von gleichen Raumtheilen Schwefelsäure und Wasser zu einem dünnen Brei an, erhitzt zum Sieden und fügt von Zeit zu Zeit etwas Salpetersäure oder Kaliumchlorat zu, bis die rothe Farbe verschwunden ist. Die entstandene Lösung von Selensäure und seleniger Säure wird mit dem halben Raumtheil rauchender Salzsäure auf den vierten Theil eingedampft, wobei reichliche Mengen von Chlor entweichen, die erkaltete Lösung klar abgegossen und mit Schwefeldioxyd ausgefällt. In beiden Fällen wird das Selen durch das Oxydationsmittel in Selensäure*), bezw. selensaures Salz übergeführt und dieses durch starke Salzsäure zu seleniger Säure reducirt:

$$H_2SeO_4 + 2HCl = H_2SeO_3 + H_2O + Cl_2.$$

Die selenige Säure wird sodann durch schweflige Säure unter Abscheidung von Selen zersetzt:

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = 2H_2SO_4 + Se.$$

Zur Gewinnung von Selen aus Bleikammerschlamm hat R. BÖTTGER (30) die Löslichkeit des Selens in schwefligsauren Alkalien benützt. Es entstehen hierbei Salze einer Selenoschwefelsäure (s. d.), die durch Ueberschuss einer stärkeren Säure unter Abscheidung von Selen zersetzt werden. Der Schlamm wird zunächst durch Wasser von der ihm anhängenden Schwefelsäure befreit und sodann mit einer concentrirten Lösung von neutralem Natriumsulfit gekocht, bis er (durch Bildung von Schwefelblei) schwarz geworden ist; die Lösung wird in verdünnte Salz-

*) Durch Salpetersäure auf nassem Wege durchaus nicht vollständig; ein grosser Theil wird nur zu seleniger Säure oxydirt.

Jahresber. 1885, pag. 249. 77) N. HESEHUS, WIEDEM. Ann. Beibl. 8, pag. 859; Jahresb. 1884, pag. 251. 78) S. KALISCHER, Jahresber. 1886, pag. 264. 79) SH. BIDWELL, Philos. Mag. (5) 20, pag. 178; Ber. 18, Ref. pag. 695. 80) R. J. MOSS, Chem. News 33, pag. 203. 81) A. SCHULLER, Jahresber. 1884, pag. 1550. 82) C. F. CROSS und A. HIGGIN, Journ. Chem. Soc. 35, pag. 249. 83) MAILFERT, Compt. rend. 94, pag. 860, 1186. 84) B. RATHKE u. ZSCHIESCHE, Journ. pr. Chem. 92, pag. 141; Jahresber. 1864, pag. 146. 85) UELSMANN, Ann. 116, pag. 123; Jahresber. 1860, pag. 85. 86) L. SCHUCHT, Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 39, pag. 121; Zeitschr. anal. Chem. 22, pag. 495. 87) A. HILGER, Ann. 171, pag. 211. 88) L. v. PIEVERLING, Ber. 9, pag. 1469; Ann. 185, pag. 332. 89) BERZELIUS, Lehrb. 3, pag. 1205; POGG. Ann. 8, pag. 21. 90) Die Berechnung der Versuche s. LOTH. MEYER u. K. SEUBERT, Die Atomgewichte der Elemente, Leipzig 1883. 91) MITSCHERLICH u. NITZSCH, POGG. Ann. 9, pag. 627. 92) SACC, Ann. chim. phys. (3) 21, pag. 119; Ann. 64, pag. 221; Journ. pr. Chem. 42, pag. 329. 93) ERDMANN u. MARCHAND, Journ. pr. Chem. 55, pag. 202; Ann. 82, pag. 77. 94) SCHRÖTTER, Wien. akad. Ber. 6, pag. 214. 95) DUMAS, Ann. chim. phys. (3) 55, pag. 186; Ann. 113, pag. 31. 96) O. PETTERSSON u. G. EKMAN, Ber. 9, pag. 1210; Bull. soc. chim. (2) 27, pag. 205; Zeitschr. anal. Chem. 16, pag. 264. 97) H. UELSMANN (nach WÖHLER), Ann. 116, pag. 122; Journ. pr. Chem. 82, pag. 508. 98) P. HAUTEFEUILLE, Jahresber. 1867, pag. 172. 99) CORENWINDER, Ann. chim. phys. (3) 34, pag. 77; Journ. pr. Chem. 55, pag. 300; Ann. 84, pag. 225.

säure einfiltrirt, wobei Selen in rothen Flocken niederfällt. Das Verfahren wird zweckmässig wiederholt.

Statt des Natriumsulfits, dessen Anwendung in gewissen Fällen nicht vortheilhaft ist (15, 31), kann auch das Cyankalium als Lösungsmittel dienen. Das Princip dieser Methode [OPPENHEIM (213)] beruht darauf, dass Cyankalium und Selen sich direkt zu Selenocyankalium vereinigen (vergl. dieses Handwörterb. III. Bd., pag. 139):

$$Se + KCN = KCNSe,$$

analog wie Schwefel und Cyankalium sich zu Schwefelcyankalium verbinden. Beide Salze sind löslich und aus ihren Lösungen werden durch stärkere Säuren die entsprechenden Säuren frei. Während aber die Rhodanwasserstoffsäure (Sulfocyansäure) in wässriger Lösung bestehen kann, zerfällt die Selenocyanwasserstoffsäure schnell in Blausäure und Selen: $HCNSe = HCN + Se$.

Die Ausführung geschieht in der Weise (15), dass der ausgewaschene Schlamm mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Cyankalium bei 80—100° digerirt wird, bis eben die ursprünglich rothe Farbe in grau übergegangen ist; der Rückstand wird mit siedendem Wasser ausgelaugt, bis Salzsäure in dem Waschwasser keine röthliche Opalescenz mehr hervorruft, hierauf die gesammten Flüssigkeiten filtrirt und Salzsäure im Ueberschuss hinzugefügt, wodurch das Selen fast augenblicklich in kirschrothen Flocken ausfällt, während der gleichfalls gelöste Schwefel als Rhodanwasserstoffsäure in der Lösung bleibt.

Von Verunreinigungen enthielt das nach dieser Methode aus dem Faluner Bleikammerschlamm dargestellte Selen (15) nur ein wenig Kupfer und Eisen, sowie manchmal Spuren von Quecksilber. Kupfer und Eisen werden nämlich aus dem Schlamm durch Cyankalium als Doppelcyanüre gelöst und fallen beim Ansäuern als Ferrocyankupfer mit dem Selen nieder.

Zur weiteren Reinigung wird deshalb das so erhaltene Selen in Salpetersäure gelöst und die Lösung eingedampft, jedoch nicht zu rasch, um Verluste an seleniger Säure, wie sie durch Mitgerissenwerden derselben durch die sauren Dämpfe entstehen könnten, zu vermeiden. Der Rückstand von Selendioxyd, SeO_2, wird in einem schwer schmelzbaren Glasrohr in einem trockenen, staubfreien Luftstrom sublimirt. Dasselbe kondensirt sich in sehr schönen, langen, weissen Krystallen oder bei grösseren Quantitäten in harten, dicken Krystallkrusten. Aus der Lösung des Selendioxyds in Wasser fällt man, nach Zusatz von Salzsäure, durch Einleiten von schwefliger Säure chemisch reines Selen.

Enthielt das erstmals gefällte Selen Quecksilber, so bleibt beim Auflösen des sublimirten Selendioxyds in Wasser Quecksilberselenit in Form eines weissen, unlöslichen Pulvers zurück. In diesem Falle fügt man zu der wässrigen Lösung der selenigen Säure auf 1 Thl. SeO_2 1 Thl. wasserfreies Natriumcarbonat zu oder soviel, als zur Sättigung der Säure erforderlich ist,

---

100) A. DITTE, Compt. rend. 74, pag. 980; Ber. 5, pag. 387. 101) R. JANUARIO, Gazz. chim. ital. 10, pag. 46. 102) E. DIVERS u. T. SHIMIDZU, Ber. 18, pag. 1214. 103) P. HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 64, pag. 608, 704; Bull. soc. chim. (2) 7, pag. 198, 200, 203; Compt rend. 68, pag. 1554. 104) A. ETARD u. H. MOISSAN, Bull. soc. chim. (2) 34, pag. 69; Ber. 13, pag. 1862. 105) BERZELIUS, Lehrb. 5. Aufl. 2, pag. 213. 106) CH. FABRE, Compt. rend. 103, pag. 131; Ber. 19, Ref. pag. 524; s. a. Ann. chim. phys. (6) 10, pag. 472. 107) HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 68, pag. 1554; Jahresber. 1869, pag. 103. 108) BERTHELOT, Ber. 9, pag. 1032. 109) N. BEKETOFF, Ber. 4, pag. 933. 110) BERTHELOT, Compt. rend. 89, pag. 684; Ann. chim. phys. (5) 18, pag. 398. 111) BERTHELOT, Compt. rend. 82, pag. 1360; Bull. soc. chim. (2) 26, pag. 101. 112) A. W. HOFMANN, Ber. 3, pag. 660. 113) REEB, J. pharm. (4) 9, pag. 173; Jahresber. 1869, pag. 216. 114) CH. FABRE, Compt. rend. 102, pag. 703; Jahresber. 1886, pag. 226. 115) Derselbe, Compt. rend. 103, pag. 269 u. 345; Jahresber. 1886, pag. 227 u. 228. 116) Derselbe, Compt. rend. 102, pag. 1469; Jahresber. 1886, pag. 229. 117) P. SABATIER, Compt. rend. 112, pag. 865; Ber. 24, Ref. pag. 551. 118) Derselbe, Compt. rend. 113, pag. 132; Ber. 24, Ref. pag. 697. 119) VERNEUIL, Bull. soc. chim. (2) 38, pag. 548, Ann. chim. phys. (6) 9, pag. 289; Ber. 16, pag. 219; 20, Rf. pag. 47. 120) BERTHELOT u. VIEILLE, Compt. rend. 96, pag. 213. 121) E. DIVERS u. T. SHIMIDZU, Ber. 18, pag. 1212; Chem. Soc. Journ. 47, pag. 441. 122) O. HAHN, Journ. pr. Chem. 93, pag. 430. 123) L. CARIUS, Ann. 124, pag. 57.

verdampft die Lösung des Natriumselenits zur Trockne, glüht zur Verflüchtigung des Quecksilbers und fällt die wässrige Lösung der Masse wie oben angegeben mit schwefliger Säure.

Bei der Verarbeitung selenhaltiger Kiese in Fabriken, welche mit Gloverthurm arbeiten (s. Fabrikation der Schwefelsäure), enthält die aus diesem ausfliessende Schwefelsäure Selen oft in so bedeutender Menge, dass sie blutroth erscheint. Verdünnt man sie mit dem dreifachen Volum Wasser und lässt längere Zeit an einem warmen Orte stehen, so scheidet sich ein grosser Theil des Selens aus (33). Um das Selen der Schwefelsäure im Grossen zu gewinnen, lässt man geraume Zeit auf den Gloverthurm nur Kammersäure ohne Nitrose laufen. Die durchstreichende schweflige Säure reducirt das Selen und dasselbe scheidet sich beim Stehen der trüben rothen Gloversäure in bleiernen Behältern als rother Schlamm ab, der mit heissem Wasser völlig ausgewaschen und bei 100° getrocknet wird (34). In einem so gewonnenen Schlamm aus Kiesen vom Rio tinto waren neben Bleisulfat, Eisenoxyd, Kieselsäure und arseniger Säure 12·6 % Selen enthalten, welch' letzteres abdestillirt und mit Natronlauge und Wasser gewaschen wurde.

Bei der Verwendung der Gloversäure zur Darstellung von Natriumsulfat verflüchtigt sich das Selen mit der Salzsäure (s. oben) und scheidet sich zum grössten Theile in den ersten Vorlagen (Bonbonnes) wieder ab als ziegelrothe Schlammschicht, die neben thonigen, von den Verkittungen herrührenden Substanzen zuweilen 41—45 % Selen enthält. Rührt man diesen Schlamm mit Wasser an und behandelt ihn in einem System WOULFE'scher Flaschen mit Chlor, so bildet sich hauptsächlich Selensäure. Man filtrirt, kocht mit Salzsäure, um die Selensäure zu seleniger Säure zu reduciren, und fügt saures Natriumsulfit zu. Das durch die freiwerdende schweflige Säure abgeschiedene Selen wird durch Kochen zusammengeballt und geschmolzen. Die weitere Reinigung des käuflichen Selens geschieht entweder durch wiederholtes Lösen in Cyankalium und Ausfällen mittelst Salzsäure, oder durch Ueberführen in selenige Säure durch Salpetersäure, Sublimation als Selendioxyd und Reduction desselben mit schwefliger Säure oder endlich durch Oxydation des zunächst dargestellten Selendioxyds zu Natriumseleniat mittelst Schmelzen mit Natriumnitrat; das Natriumseleniat wird durch Umkrystallisiren gereinigt und dann durch Erhitzen mit Salzsäure und schwefliger Säure oder durch trockenes Erhitzen mit Salmiak reducirt (35). Der letztere wirkt in der Weise, dass er zunächst durch Wechselwirkung Ammoniumseleniat bildet, welches sich dann durch die Wärme wieder weiter zersetzt:

$$(NH_4)_2SeO_4 = 4H_2O + N_2 + Se.$$

Eigenschaften. Das Selen tritt, gleich dem Schwefel, in verschiedenen Formen und Modificationen auf, die sich zum Theil auch schon durch ihre Farbe deutlich unterscheiden.

---

124) ESPENSCHIED, Ann. 113, pag. 101. 125) H. UELSMANN, Ann. 116, pag. 122. 126) WÖHLER u. BUCH, GILBERT's Ann. 69, pag. 264. 127) H. v. GERICHTEN, Ber. 7, pag. 26. 128) Handwörterbuch von LIEBIG etc. 1. Aufl., Bd. VII, pag. 810. 129) C. CHABRIÉ, Ann. chim. phys. (6) 20, pag. 202; Ber. 23, Ref. pag. 660. 130) H. v. GERICHTEN, Ann. 168, pag. 214; Ber. 6, pag. 162. 131) J. THOMSEN, Ber. 6, pag. 528 u. 1536. 132) WOHLWILL, Ann. 114, pag. 169, 176. 133) J. THOMSEN, Ber. 2, pag. 598. 134) R. WEBER, POGG. Ann. 118, pag. 479; Jahresber. 1863, pag. 153. 135) O. HINSBERG, Ann. 260, pag. 40; Ber. 24, Ref. pag. 1. 136) O. MICHAELIS, u. B. LANDMANN, Ber. 13, pag. 656; 20, Ref. pag. 625; Ann. 241, pag. 150. 137) CH. BLAREZ, Compt. rend. 103, pag. 804; Ber. 20, Ref. pag. 23. 138) BOULZOUREANO, Bull. soc. chim. (2) 48, pag. 209; Ber. 20, Ref. pag. 774; Ann. chim. phys. (6) 17, pag. 289; Ber. 23, Ref. pag. 81. 139) C. F. NILSON, Bull. soc. chim. (2) 21, pag. 253; (2) 23, pag. 260, 353, 494; Ber. 8, pag. 655; 13, pag. 1430, 1439; Compt. rend. 91, pag. 56, 118. 140) P. T. CLEVE, Compt. rend. 91, pag. 381; 97, pag. 94; Journ. Chem. Soc. 43, pag. 362; Bull. soc. chim. (2) 43, pag. 162; Chem. News 51, pag. 145. 141) CH. TAQUET, Compt rend. 96, pag. 707; 97, pag. 1435. 142) F. KÖHLER, POGG. Ann. 89, pag. 146. 143) J. MUSPRATT, Journ. Chem. Soc. 2, pag. 52; Ann. 70, pag. 274. 144) H. SCHULZE, Journ. pr. Chem. (2) 32, pag. 390; Ber. 18, Ref. pag. 654; vergl. auch E. DIVERS, Ber. 19, pag. 1369 u. 18, pag. 1209. 145) A. MICHAELIS, Jenaische Zeitschr. f. Nat. u. Med. 6, pag. 88; OTTO-MICHAELIS, Lehrb.

a) Amorphes, pulvriges Selen. Wird Selen aus Lösungen von seleniger Säure durch Reductionsmittel in der Kälte gefällt, so scheidet es sich amorph in Gestalt ziegel- bis scharlachrother Flocken ab, die beim Trocknen in niedriger Temperatur dunkelroth werden, beim Erhitzen in der Flüssigkeit aber zu einem schweren, schwarzen Pulver zusammensinken. Aus heisser Lösung fällt es sofort schwarz (36).

Das gefällte rothe Selen ist in seinen sonstigen Eigenschaften identisch mit dem amorphen, glasigen [s. unter d)].

b) Schwarzes blättrig-krystallinisches Selen. Lässt man eine concentrirte Auflösung von Selenkalium oder -natrium an der Luft stehen, so bildet sich auf der Oberfläche derselben bald eine schillernde Haut von blättrigen, schwarzen, mikroskopischen Selenkrystallen (36, 37).

c) Rothes krystallinisches, monoklines Selen. Aus einer Auflösung von Selen in warmem Schwefelkohlenstoff scheidet sich beim Erkalten das Selen in dünnen, durchscheinenden, rothen, stark glänzenden Blättchen oder Körnern ab, die in dickerer Schicht fast undurchsichtig schwarz erscheinen.

Die grössten Krystalle (bis zu 1 Millim.) erhält man, wenn die Lösung in Schwefelkohlenstoff in einem starken, zugeschmolzenen Rohre wiederholter Erwärmung und Abkühlung unterworfen wird (42); sie sind, wie RAMMELSBERG (37) fand, isomorph mit monoklinem Schwefel.

Der Schmelzpunkt des krystallinischen Selens liegt bei 217° (36, 41). Das geschmolzene Selen liefert beim raschen Erstarren

d) die amorphe, glasige Modification in Gestalt einer spröden, schwarzen Masse von muscheligem Bruch, die in dünnen Splittern rubinroth durchscheinend ist, zerrieben ein graues Pulver giebt, aber auf Papier u. dergl. einen rothen Strich zeigt (37, 38). Beim Erkalten durchläuft das geschmolzene Selen alle Grade der Weichheit und ein eingesenktes Thermometer zeigt zwischen 250°, bei welcher Temperatur das geschmolzene Selen erst dünnflüssig wird, und 40° ein stetiges Sinken der Temperatur und nirgends einen Stillstand, der auf Abgabe der latenten Schmelzwärme deutete (36, 38).

Das amorphe, glasartige Selen zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt; wird es wieder erhitzt, so wird es von 60° ab weicher und weicher, um endlich bei

Bd. I, pag. 798. 146) B. RATHKE, Ann. 152, pag. 194; Zeitschr. anal. Chem. 9, pag. 484. 147) C. CHABRIÉ u. L. LAPICQUE, Compt. rend. 110, pag. 152. 148) A. DITTE, Ann. chim. phys. (5) 10, pag. 82; Ber. 9, pag. 1130. 149) CH. A. CAMERON u. J. MACALLAN, Lond. Roy. Soc. Proc. 54, pag. 112. 150) G. LITTLE, Dissert. Göttingen 1859: On selenium and some of the metallic seleniets. Ann. 112, pag. 211. 151) FABIAN, Ann. Suppl. 1, pag. 241. 152) C. v. HAUER, Wien. Akad. Ber. 39, pag. 299; Journ. pr. Chem. 80, pag. 214. 153) CH. A. CAMERON u. J. MACALLAN, Chem. News 59, pag. 219, 233, 258; Ber 22, Ref. pag. 477. 154) J. THOMSEN, POGG. Ann. 140, pag. 505; Jahresber. 1870, pag. 126. 155) Derselbe, Ber. 6, pag. 1533. 156) TOPSOË, Inaug.-Diss. Kjobenhaven 1870; s. a. N. Arch. phys. nat. 45, pag. 76. 157) Ders. u. C. CHRISTIANSEN, Ann. chim. phys. (4) 31, pag. 1; Jahresber. 1873, pag. 138. 158) CH. FABRE, Comp. rend. 105, pag. 114. 159) O. PETTERSSON, Ber. 6, pag. 1466; 7, pag. 478; 9, pag. 1559, 1676. 160) H. SCHRÖDER, Journ. pr. Chem. (2) 22, pag. 432; Ber. 13, pag. 2413. 161) A. BETTENDORF u. G. VOM RATH, POGG. Ann. 139, pag. 329. 162) B. RATHKE, POGG. Ann. 141. pag. 590. 163) Derselbe, Ber. 18, pag. 1534. 164) DITTE, Compt. rend. 73, pag. 625 u. 660; Journ. pr. Chem. 4, pag. 289. 165) MAGNUS, POGG. Ann. 10, pag. 491. 166) E. DIVERS u. M. SHIMOSE, Ber. 17, pag. 858. 167) WEBER, POGG. Ann. 156, pag. 531. 168) C. SCHULTZ-SELLACK, Ber. 4, pag. 113. 169) S. CLOËZ, Bull. soc. chim. 3, pag. 112; vergl. (2) 4, pag. 419; Jahresber. 1865, pag. 144. 170) B. RATHKE, Journ. pr. Chem. 95, pag. 1. 171) Derselbe, Journ.

250 ° vollkommen flüssig zu werden und dann bei schneller Abkühlung wieder glasig zu erstarren, in welcher Form es sich jahrelang erhält (36, 41).

Erhitzt man das glasige Selen sehr langsam, so erfolgt bei 96—97° rasch und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung der Uebergang in die metallische Modification des Selens (37, 38, 40). Dabei werden auf 1 At.-Gew. Selen 5580 cal. frei oder fast genau eben so viel, als das glasige Selen bei seiner Auflösung in Brom mehr entbindet (5760 cal.) als das metallische (40). Das gefällte, amorphe Selen liefert bei seinem Uebergang in die metallische Modification 5350 cal.

e) Metallisches, graues Selen. Das sogen. metallische Selen zeigt eine bläulich-graue, metallglänzende Oberfläche und erscheint auf dem Bruche nicht mehr glasig, sondern feinkörnig und metallisch schimmernd, gleich dem grauen Gusseisen. Unter dem Hammer dehnt es sich merkbar, ehe es zerspringt, und der Hammereindruck zeigt Metallglanz, ebenso eine angefeilte Stelle (38). Es schmilzt bei 217 ° und liefert bei der Abkühlung meist die glasige Modification. Kühlt man jedoch nur auf 210° ab und erhält längere Zeit bei dieser Temperatur, so tritt plötzlich ein Hinaufgehen derselben auf 217° ein und das Selen erstarrt nunmehr wieder zu der metallischen Modification.

Das specifische Gewicht der einzelnen Modificationen des Selens ist etwas verschieden, namentlich ist das aus Lösungen von Alkaliseleniden abgeschiedene schwarze, blätterige Selen erheblich schwerer als die übrigen. Ebenso unterscheiden sich die einzelnen Modificationen zum Theil hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff: das amorph gefällte und glasige, sowie das monokline Selen sind löslich, das metallische und schwarze, blättrige unlöslich darin.

RAMMELSBERG (37) giebt folgende Uebersicht der Modificationen des Selens:

	Selen	Dichte	Farbe und Löslichkeit
1.	Amorphes (glasiges)	4·3	roth, löslich in CS_2
2.	Zwei- und eingliedrig kryst.	4·46—4·5	roth, löslich in CS_2
3.	Körniges (metallisches)	4·4—4·5	grau, unlöslich in CS_2
4.	Blättriges	4·8	Fast schwarz, unlösl. in CS_2

1. und 2. gehen bei 97° in 3. über; 2., 3. und 4. durch Schmelzen und rasches Abkühlen in 1.

---

pr. Chem. (2) 1, pag. 33. 172) P. LAUGIER, Compt. rend. 104, pag. 1508; Bull. soc. chim. (2) 47, pag. 915. 173) E. DIVERS u. M. SHIMOSE, Ber. 17, pag. 862, 866; Journ. Chem. Soc. 45, pag. 194. 174) GERNEZ, Compt. rend. 74, pag. 1190; Jahresber. 1872, pag. 140. 175) BAUDRIMONT, Ann. chim. phys. (4) 2, pag. 5. 176) A. MICHAELIS, Jenaische Zeitschr. 6, pag. 79; Zeitschr. f. Chem. (2) 6, pag. 460. 177) FRANKL. P. EVANS u. W. RAMSAY, Journ. Chem. Soc. 45, pag. 62; Ber. 17, Ref. pag. 101. 178) F. CLAUSNIZER, Ber. 11, pag. 2007. 179) C. CHABRIÉ, Bull. soc. chim. 50, pag. 133; Ber. 21, Ref. pag. 778. 180) WEBER, POGG. Ann. 118, pag. 615. 181) A. MICHAELIS, Jenaische Zeitschr. 6, pag. 86; Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 464. 182) R. WEBER, POGG. Ann. 125, pag. 325; Journ. pr. Chem. 95, pag. 145; Jahresber. 1865, pag. 143. 183) BERZELIUS, Lehrb. 5. Aufl. 2, pag. 219. 184) H. ROSE, POGG. Ann. 44, pag. 315. 185) F. CLAUSNIZER, Ueber einige Schwefeloxychloride, Inaugural-Dissert. Tübingen 1878; Ber. 11, pag. 2007, bezw. 2009, 2011. 186) GERNEZ, Compt. rend. 74, pag. 1190. 187) R. SCHNEIDER, POGG. Ann. 128, pag. 327. 188) Derselbe, POGG. Ann. 129, pag. 450. 189) Derselbe, POGG. Ann. 129, pag. 627. 190) CH. FABRE, Compt. rend. 102, pag. 613. 191) WÖHLER u. DEAN, Ann. 97, pag. 1. 192) H. UELSMANN, Inaugural-Dissert. Göttingen 1860; Ann. 116, pag. 122; Journ. pr. Chem. 82, pag. 508. 193) SCHNEIDER, POGG. Ann. 94, pag. 628; Ann. 97, pag. 192. 194) G. LITTLE, Inaugural-Dissert. Göttingen 1859,

Nach PETERSEN (54) sind wohl nur die drei erstgenannten Modificationen als wirklich allotrope Formen anzusehen.

RATHKE (42) giebt für das schwarze Selen die Dichte an zu 4·80—4·81, für krystallisirtes rothes 4·46—4·51, für amorphes rothes 4·26. MITSCHERLICH (43) fand für das krystallisirte monokline 4·46—4·509 bei 15°, nach dem Erwärmen 4·7; für das schwarze aus Selennatriumlösung 4·760—4·788 bei 15°; SCHAFFGOTSCH (39, 44) für das glasige, amorphe bei 20° 4·276—4·286, im Mittel 4·282, für das körnige 4·796—4·805, Mittel 4·801; es verhalten sich hiernach die Dichten beider zu einander wie 100:112·1. Für das gefällte blutrothe beobachtete SCHAFFGOTSCH 4·259, für das durch Erwärmen auf etwa 40° daraus erhaltene grauschwarze 4·264. E. PETERSEN (54) fand für das krystallinische schwarze Selen nur 4·63—4·78.

Die specifische Wärme des Selens bestimmte REGNAULT (38) für höhere und sehr niedere Temperaturen. Er beobachtete für

						W
krystallinisches	Selen	zwischen	20	und	98°	= 0·0762
amorphes	„	„	19	„	87°	= 0·1036
„	„	„	18	„	77°	= 0·1026
krystallinisches	„	„	—20	„	+7°	= 0·0732
„ „	„	„	—16	„	+7°	= 0·0757
amorphes	„	„	—27	„	+8°	= 0·0746
„	„	„	—21	„	+7°	= 0·0748.

Bei niederen Temperaturen sind hiernach die specifischen Wärmen beider Modificationen gleich. BETTENDORF und WÜLLNER fanden für krystallinisches Selen die spec. Wärme = 0·08404 und 0·08399, für das amorphe je nach der niedereren oder höheren Versuchstemperatur 0·0950 und 0·1147; im letzteren Falle war aber schon Erweichung eingetreten, die Werthe sind also nicht mehr einwurfsfrei (45).

Den linearen Ausdehnungs-Coëfficienten des glasigen Selens fand H. FIZEAU (46) bei 40° = 0·00003680, die Verlängerung der Längeneinheit von 0 bis 100° = 0·003792, SPRING dagegen bedeutend grösser, nämlich 0·017510 (47).

Selen siedet zwischen 676 und 683°, wobei es in einen röthlich-gelben Dampf übergeht. [CARNELLEY und WILLIAMS (48); nach TROOST liegt der Siedepunkt bei 665° (49)]. Die Dampfdichte des Selens zeigt eine ähnliche Anomalie, wie jene des Schwefels; sie ist zunächst grösser als die normale und erst bei

Ann. 112, pag. 211. 195) P. GUYOT, Compt. rend. 72, pag. 685. 196) R. SCHNEIDER, POGG. Ann. 127, pag. 642; Jahresber. 1866, pag. 226. 197) POTILITZIN, Ber. 12, pag. 697. 198) H. ROSE, POGG. Ann. 107, pag. 186. 199) A. ATTERBERG, Jahresber. 1873, pag. 258. 200) F. FRERICHS u. F. SMITH, Ann. 191, pag. 331. 201) R. WEBER, Ber. 19, pag. 3185. 202) ISTRATI, Bull. soc. chim. (3) 1, pag. 480; Ber. 22, Ref. pag. 708. 203) M SHIMOSE, Chem. News 49, pag. 26. 204) P. T. CLEVE, Bull. soc. chim. (2) 43, pag. 359; Jahresber. 1885, pag. 482. 205) SENDTNER, Ann. 195, pag. 325. 206) R. BUNSEN, Ann. 138, pag. 257; Zeitschr. anal. Chem. 5, pag. 351. 207) Vergl. namentlich auch FRESENIUS, Qualit. Anal. (15. Aufl.) pag. 229 und dessen Quantit. Anal. (6 Aufl.) Bd. I, pag. 386 und Bd. II, pag. 564. 208) OBACH, Ber. 11, pag. 2143. 209) H. REINSCH, Zeitschr. anal. Chem. 5, pag. 202. 210) H. v. GERICHTEN, Ber. 7, pag. 30; Zeitschr. anal. Chem. 13, pag. 132. 211) A. HILGER, Jahresber. 1875, pag. 165. 212) O. PETTERSSON, Zeitschr. anal. Chem. 12, pag. 287. 213) A. OPPENHEIM, Inaugural-Dissert. Göttingen 1857; Journ. pr. Chem. 71, pag. 266. 214) A. VERNEUIL, Ann. chim. phys. (6) 9, pag. 289; Ber. 20, Ref. pag. 45. 215) E. DIVERS u. M. SHIMOSE, Ber. 18, pag. 1209. 216) J. B. SENDERENS, Compt. rend. 104, pag. 175; Jahresber. 1887, pag. 375. 217) H. ROSE, POGG. Ann. 113, pag. 472, 621; Zeitschr. anal. Chem. 1, pag. 73, 76, 80.

sehr hoher Temperatur erreicht sie die für die Formel Se_2 berechnete. So fanden DEVILLE und TROOST (50):

	Temperatur	beobachtet	berechnet für Se_2
Dampfdichte bei	860°	7·67	5·471
„ „ „	1040°	6·37	5·471
„ „ „	1420°	5·68	5·471

Der Selendampf absorbirt alle Strahlen des Spectrums vom Violett bis zum Roth bei C. (51). Der überhitzte Dampf lässt das Spectrum mit Liniengruppen in Blau und Violett wieder erscheinen. Das Selen zeigt wie das Tellur zwei Emissionsspectra (52). Die Banden des Flammenspectrums beginnen bei einer Wellenlänge von 5650 und endigen bei einer solchen von 4100, die des elektrischen Spectrums beginnen bei 5870 und endigen bei 4400 (55). Die hellen Streifen sind fast doppelt so weit abstehend als beim Schwefel. Das Linienspectrum des Selens zeigt auf hellem Untergrunde zahlreiche Linien in blau und grün in fast gleichem Abstande von einander (53). Dieselben beginnen bei 6070 und erstrecken sich von $Se_\alpha = 5307$ bis $Se_\pi = 4607$ (55). Das Funkenspectrum des Chlorselens zeigt (nach Eliminirung der Chlorlinien) hauptsächlich zwei gelbgrüne Linien in der Nähe von E und zwei sehr helle blaue Linien bei G (56). Unter dem Einflusse eines sehr starken Magneten verschwindet das elektrische Spectrum des Selens (57).

Das verdampfende Selen ertheilt der nicht leuchtenden Flamme des BUNSEN-Brenners eine rein kornblumenblaue Färbung.

Brechungs- und Dispersionsvermögen des Selens sind sehr bedeutend; letzteres für die Strahlen A bis C, also die Grösse $\frac{n_C - n_A}{n_A - 1}$, $6\frac{1}{2}$ Mal, $n_C - n_A$ selbst 14 Mal grösser als beim Schwefelkohlenstoff. Die Brechungsindices einiger FRAUNHOFER'schen Linien wurden gefunden (58):

	A	a	B	C	C	D
$n =$	2·654	2·692	2·730	2·787	2·857	2·98

Ueber die Linie D hinaus dringt kein Licht mehr durch eine Selenschicht von 0·003 Millim. Dicke.

Der Selendampf verdichtet sich je nach der stärkeren oder geringeren Kühlung zu metallisch glänzenden Tropfen oder zu scharlachrothen Selenblumen. Nimmt man die Erhitzung des Selens in einer Verbrennungsröhre vor, die am einen Ende zugeschmolzen, am anderen durch einen Asbestpfropfen lose verschlossen ist, so sammelt sich nach einiger Zeit in dem Pfropfen eine beträchtliche Anzahl von Selenkrystallen, von denen einzelne 2—3 Millim. Länge erreichen (59).

Das elektrische Leitvermögen des Selens bietet insofern grosses Interesse dar, als es sowohl von Wärme als auch Licht stark beeinflusst wird. Durch Erwärmung wird das Leitungsvermögen des krystallinischen Selens gesteigert (60) und zwar proportional der Temperatur bis zum Schmelzpunkt (217°), von wo ab es rasch abnimmt, um bei 250° ein Minimum zu erreichen (41). Amorphes Selen leitet die Elektricität nicht, selbst nicht in ganz dünnen Schichten, erhitzt man es aber rasch, so beginnt es gleichfalls zwischen 165° und 175° den Strom zu leiten und zwar mit steigender Temperatur immer besser, um schliesslich ebenfalls beim Schmelzpunkt ein Maximum zu erreichen (41). Erhitzt man aber Selen längere Zeit auf 200°, so entsteht eine Modification, deren Leitfähigkeit nicht mit steigender, sondern wie jene der Metalle mit sinkender Temperatur

zunimmt [W. SIEMENS (61)]. Es könnte dies den Schluss nahelegen, dass bei gewöhnlicher Temperatur eine metallische Modification des Selens existirt, die durch Erhitzen in eine krystallinisch-photoelektromotorische übergeführt wird [KALISCHER (62)].

Das krystallinische Selen vermindert, dem Lichte ausgesetzt, seinen Leitungswiderstand bedeutend, wie zuerst SALE (63) beobachtete. Die Empfindlichkeit des Selens in dieser Hinsicht ist so gross, dass es genügt, mit der flachen Hand zwischen einer in einen Stromkreis eingeschalteten Selenstange und einem mehrere Fuss von derselben aufgestellten Gaslichte hindurch zu streichen, um eine Verminderung der Leitfähigkeit zu beobachten (64). Dass es nicht die Wärmestrahlen sein können, welche hier die Erhöhung der Leitfähigkeit bewirken, geht schon daraus hervor, dass die gleiche Erscheinung zu beobachten ist, wenn zwischen die Lichtquelle und das Selen Steinsalz oder gefärbtes Glas eingeschaltet werden (64, 65). Sodann reagirt aber das auf 200° erhitzte Selen, dessen Leitvermögen, wie oben angeführt, beim Erwärmen abnimmt, gegen Belichtung am allerempfindlichsten unter Steigerung desselben (66). Im zerstreuten Tageslichte zeigt es ein doppelt so grosses Leitungsvermögen, wie im Dunkeln. Diese Zunahme tritt äusserst schnell ein und verschwindet eben so rasch wieder nach Aufhören der Belichtung. Für die Grösse der Steigerung des Leitvermögens ist übrigens auch die Dauer der Belichtung von Einfluss; das längere Zeit auf 100° erhitzte Selen erfährt durch andauernde Beleuchtung auch eine fortschreitende Vergrösserung seiner Leitfähigkeit, während bei dem auf 200° erhitzten letztere schon nach kurzer Zeit ihr Maximum erreicht und von da ab erst schneller, dann langsamer abnimmt (66). Nach ADAMS (67) verhält sich die Verminderung des Leitungswiderstandes von Selen direkt wie die Quadratwurzeln der Leuchtkraft der einwirkenden Lichtquelle. Die gewöhnliche, entleuchtete Flamme des BUNSEN-Brenners bewirkte nur eine sehr geringe Zunahme des Leitvermögens, leuchtend gemacht verminderte sie den Widerstand um $\frac{1}{4}$, eine gewöhnliche Wachsstockflamme, von nur $\frac{1}{40}$ Lichtstärke der vorigen, verringerte ihn um $\frac{1}{8}$, volles Mondlicht etwa um $\frac{1}{40}$.

ADAMS fand auch, dass die Leitfähigkeit des Selens mit der elektromotorischen Kraft zunimmt (68) und dass die Lichtbestrahlung im Selen einen elektrischen Strom erzeugt, der in der Regel von dem schwächer zu dem stärker beleuchteten Theile geht (69).

Auch die Wärmeleitungsfähigkeit des Selens erfährt durch Belichtung eine Zunahme (70).

Die Hoffnung, das merkwürdige Verhalten des Selens bei der Belichtung zu absoluten photometrischen Messungen verwerthen zu können (71), hat sich nicht ganz erfüllt, wohl aber lässt es sich zu relativen Messungen von Lichtstärken benutzen. In neuerer Zeit hat das Selen in Form von Selenzellen Verwendung zu photophonischen Empfängern und in der Telephotographie gefunden. Hierüber und über den Einfluss des Lichtes auf die elektrische Leitfähigkeit vergl. (72—78).

Chemischer Charakter des Selens. Das Selen zeigt sich in seinem ganzen chemischen Verhalten als naher Verwandter des Schwefels einerseits, des Tellurs andererseits, und bildet mit diesen beiden Elementen eine wohl charakterisirte »Triade«. Das Selen ist ein entschieden säurebildendes Element gleich dem Schwefel; seine Oxyde haben den Charakter von Säureanhydriden, die Hydroxyde sind starke Säuren.

Unter Luftabschluss, sei es durch Auspumpen (81) oder durch Einleiten eines indifferenten Gases in das betr. Gefäss, lässt sich, wie schon erwähnt, Selen sublimiren und destilliren; an der Luft oder im Sauerstoff erhitzt verbrennt es aber mit schön blauer Flamme und eigenthümlichem, an den von faulen Rettigen erinnernden Geruch zu Selendioxyd, SeO_2, analog dem Schwefel.

Mit Wasserstoff verbindet es sich beim Erhitzen noch unter sichtbarer Rothgluth direkt; mit Chlor, Brom und Jod und ebenso Phosphor erfolgt die Vereinigung schon bei gewöhnlicher Temperatur oder doch bei gelindem Erwärmen. Mit den meisten Metallen verbindet Selen sich beim Erhitzen, zuweilen unter Feuererscheinung (vergl. auch »Selenide«). Doch vermag es sich gleich dem Schwefel auch schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einzelnen Metallen zu vereinigen, namentlich unter dem Einfluss des Lichts (79). So condensirt es auch Quecksilberdämpfe auf sich (80).

Auf Wasser wirkt es selbst bei 160° nicht nachweisbar ein (82), bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ozon aber wird es zu Selensäure oxydirt (83).

Salzsäure wirkt auf Selen nicht ein, von concentrirter Salpetersäure wird es beim Erwärmen allmählich zu seleniger Säure oxydirt, wobei Stickoxyd entweicht:

$$4HNO_3 + H_2O + 3Se = 3H_2SeO_3 + 4NO.$$

Daneben entstehen auch geringe Mengen von Selensäure.

In rauchender Schwefelsäure löst sich Selen mit dunkelgrüner Farbe unter Bildung von Selenschwefeltrioxyd, $SeSO_3$, (s. dieses), scheidet sich aber beim Verdünnen mit Wasser aus dieser Verbindung unverändert wieder ab; wird jedoch die Lösung gekocht, so tritt, namentlich bei Gegenwart von viel Schwefelsäure, eine Oxydation des Selens ein (215), wobei schweflige Säure entweicht:

$$Se + 2H_2SO_4 = H_2SeO_3 + H_2O + 2SO_2.$$

Die vorher grüne Lösung ist nunmehr farblos geworden und scheidet natürlich beim Verdünnen mit Wasser kein Selen mehr ab, wohl aber auf Zusatz von Reductionsmitteln (87).

In Schwefelkohlenstoff sind, wie schon früher angegeben, nur bestimmte Modificationen des Selens löslich und diese nur sparsam; so lösen 100 Thle. Schwefelkohlenstoffs bei Siedetemperatur 0·1 Thle., bei 0° aber nur 0·016 Thle. Selen (43); Chlorselen löst reichlich, ebenso Selenbromür. Alkalien lösen sowohl in wässriger Lösung als beim Schmelzen das Selen leicht zu Alkaliselenid, aus welcher Lösung beim Stehen an der Luft das Selen in der schwarzen Modification ausfällt.

Das Selen löst sich in reichlicher Menge in Cyankalium zu Selencyankalium sowie in Alkalisulfiten (vergl. die Darstellung des Selens). So lösen 365 Thle. neutrales Kaliumsulfit 102 Thle. Selen; 360 Thle. Magnesiumsulfit, $MgSO_3 \cdot 3H_2O$, 116 Thle. Selen (84). Auch Ammoniumsulfit löst beträchtliche Mengen Selen (85).

Chlor sowie Säuren fällen das Selen aus diesen Lösungen wieder aus.

Sowohl aus seinen sauren als aus den alkalischen Lösungen lässt sich das Selen durch einen schwachen Strom vollständig niederschlagen (86).

Das Selen tritt gleich dem Schwefel in seinen Verbindungen 2-, 4- und 6werthig auf. Die Vierwerthigkeit wird namentlich erwiesen durch die Existenz des Tetrachlorids, $SeCl_4$, und gewisser organischer Verbindungen des Selens, namentlich des Triäthylselenhydroxyds, $Se(C_2H_5)_3OH$, dessen stark basische Eigenschaften

sich nur durch die Annahme einer direkten Bindung der Hydroxylgruppe an das Selenatom erklären lassen, so dass seine Constitutionsformel $\frac{C_2H_5}{C_2H_5}>\overset{IV}{Se}<\frac{C_2H_5}{OH}$ geschrieben werden muss. (L. v. PIEVERLING (88); s. dies. Handwörterb. Bd. I, pag. 106 und 107).

Atomgewicht. Das Atomgewicht des Selens ist mehrfach bestimmt worden, zuerst von BERZELIUS 1818 (89) durch Analyse des Selentetrachlorids; die von ihm erhaltenen Werthe liegen zwischen 77·59 und 79·43 (90). 1827 fanden MITSCHERLICH und NITZSCH (91) durch Analyse von Kaliumselenat Se = 81·82 und 84·6; 1847 SACC (92) nach drei verschiedenen Methoden, durch Oxydation von Selen zu Selendioxyd, durch Reduction von Selendioxyd zu Selen und durch Analyse von Bariumselenit, Se = 78·13—78·63. ERDMANN und MARCHAND (93) gelangten 1849 durch Analyse des Selenquecksilbers zu der Zahl 78·74, SCHRÖTTER (94) in nicht näher angegebener Weise zu Se = 78·6. Durch Ueberführung von Selen in Selentetrachlorid fand 1859 DUMAS (95) Se = 79·21. Endlich haben 1876 O. PETTERSSON und G. EKMAN (96) das Atomgewicht des Selens sowohl durch Reduction seines Dioxyds, als durch Analyse des Silberselenits bestimmt. Von den beiden erhaltenen Werthen 78·87 und 78·80 verdient der erstere den Vorzug. Das Atomgewicht des Selens ist daher 78·87, bezogen auf H = 1, oder 79·07, bezogen auf O = 16.

Das Atomgewicht des Selens liegt fast genau in der Mitte zwischen jenen des Schwefels und Tellurs: 31·98 + 125 = 156·98 : 2 = 78·49 statt 78·87, eine bekanntlich schon von DÖBEREINER beobachtete Gesetzmässigkeit der Atomgewichte innerhalb der Triaden.

Das Selen fand lange nur zu wissenschaftlich chemischen und physikalischen Untersuchungen Verwendung, hat aber in neuester Zeit zur Herstellung der Selenzellen für die Elektrotechnik auch ein praktisches Interesse gewonnen. In den Handel gelangt es meist als fingerlange, federkieldicke Stäbchen, früher in Form von Medaillen, welche das Brustbild seines Entdeckers BERZELIUS trugen. Der Preis des Selens ist ein ziemlich hoher; er beträgt gegenwärtig 20 Mk. für 100 Grm.

Wasserstoffverbindungen des Selens.

Selenwasserstoff, Wasserstoffselenid, H_2Se. Es ist nur diese eine Verbindung des Selens mit Wasserstoff bekannt, die in ihrer Zusammensetzung und auch in vielen ihrer Eigenschaften dem Schwefelwasserstoff, H_2S, entspricht.

Selen und Wasserstoff vereinigen sich direkt mit einander, wenn über erhitztes Selen ein langsamer Strom von trockenem Wasserstoff geleitet (97) oder Selen und Wasserstoff im zugeschmolzenen Rohre auf 440° erhitzt werden (98) oder ein Gemenge von Selendampf und Wasserstoff über Bimssteinstücke streicht, die auf etwa 400° erhitzt sind (99). Die Bildung des Selenwasserstoffs beginnt nach DITTE (100) bei 250°, nimmt bis 520° mit steigender Temperatur zu und von da bis 700° stetig ab. Von 270° ab ist der Gleichgewichtszustand stets derselbe, man mag von Selen und Wasserstoff oder von fertigem Selenwasserstoff ausgehen. Das durch Zerlegung eines Theils des gebildeten Selenwasserstoffs beim Abkühlen frei werdende Selen scheidet sich, wenn die Erhitzung in einem zugeschmolzenen Rohre vorgenommen wird und sich nur auf einen Theil desselben erstreckt, in den kälteren Partien als ein Ring schöner Selenkrystalle

ab. Nach JANUARIO erfolgt jedoch bei 350° noch keine Bildung von Selenwasserstoff aus den Elementen (101).

Grössere Mengen von Selenwasserstoff erhält man durch Zersetzen von Seleneisen mit verdünnter Salzsäure:

$$FeSe + 2HCl = FeCl_2 + H_2Se.$$

Das Seleneisen für diesen Zweck wird erhalten (102) durch Eintragen von Selen in erhitzte Eisenfeile, die sich in einem Graphittiegel im Windofen befinden. Die Vereinigung erfolgt unter lebhafter Verbrennungserscheinung; das vollständig geschmolzene Produkt wird ausgegossen und gleicht nach dem Erstarren völlig dem Schwefeleisen. Die Zusammensetzung des so erhaltenen Seleneisens entspricht fast genau der Formel FeSe; daneben finden sich jedoch noch geringe Mengen von freiem Eisen und Zweifach-Seleneisen. Die zerkleinerte Masse liefert im KIPP'schen Apparat mit verdünnter Salzsäure einen constanten Strom von fast reinem Selenwasserstoff (102).

Auch durch Einwirkung von Wasser auf Selenphosphor (s. dies.) lässt sich Selenwasserstoff in grösserer Menge erhalten:

$$P_2Se_5 + 6H_2O = 2HPO_3 + 5H_2Se.$$

Bei der Einwirkung von Selen auf gasförmigen Jodwasserstoff entsteht unter geringer Wärme-Entwicklung ebenfalls Selenwasserstoff (103):

$$2HJ + Se = H_2Se + J_2.$$

Bei Gegenwart von Wasser erfolgt aber umgekehrt die Zerlegung des Selenwasserstoffs durch Jod unter Bildung von Jodwasserstoff:

$$H_2Se + J_2 = Se + 2HJ.$$

Erhitzt man daher Selen mit mässig starker, wässriger Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr, so bildet sich in der Wärme Selenwasserstoff und Jod, beim Erkalten wieder Jodwasserstoffsäure und Selen, das sich dann oft in schönen Krystallen abscheidet (103).

Selenwasserstoff erhält man ferner nach ETARD und MOISSAN (104) in gleichmässigem Strome, wenn man ein Gemenge von Selen und »Colophen« (ein durch Erhitzen von Terpentinöl mit Schwefelsäure entstehender Kohlenwasserstoff) erhitzt und das Gas zu seiner Reinigung durch eine Schwefelsäure enthaltende Wasserflasche und ein mit Asbest gefülltes Rohr leitet.

Selenwasserstoff ist ein farbloses Gas, das auch bei —15° noch nicht flüssig wird (125), vom spec. Gew. 2·805. Sein Geruch erinnert zunächst an den des Schwefelwasserstoffs, wird aber bald stechend chlorähnlich und erzeugt auf der Nasenschleimhaut eine schmerzhafte Empfindung, die von lang andauernder Abstumpfung des Geruchs und langwierigen, schweren Katarrhen gefolgt ist.

Beim Arbeiten mit diesem Gase ist daher ein Einathmen desselben, selbst in ganz verdünntem Zustande, ängstlich zu vermeiden. BERZELIUS schildert seine erste Erfahrung hierin folgendermaassen (105): »Bei meinem ersten Versuche, den Geruch dieses Gases kennen zu lernen, hatte ich, als eine Gasblase, vielleicht nicht grösser als eine Erbse, in eins der Nasenlöcher gelangt war, für mehrere Stunden so gänzlich den Geruch verloren, dass ich ohne das geringste Gefühl das stärkste Ammoniak unter die Nase halten konnte. Der Geruch kam nach 5—6 Stunden wieder, aber ein sehr heftiger und beschwerlicher Schnupfen hielt 14 Tage lang an.«

In Wasser ist das Selenwasserstoffgas etwas reichlicher löslich als der Schwefelwasserstoff; die entstandene Lösung riecht schwach schwefelwasserstoffähnlich, röthet Lackmuspapier und färbt die Haut unter Abscheidung von redu-

cirtem Selen dauernd rothbraun. Wie Schwefelwasserstoff bildet auch Selenwasserstoff bei starkem Druck und niederer Temperatur ein krystallisirendes Hydrat.

Bei der Zersetzung des Selenwasserstoffs wird Wärme frei, bei der Bildung desselben also solche gebunden. Die Zersetzung mittelst Eisenchlorid, Wasserstoffsuperoxyd und wässriger seleniger Säure ergab im Mittel gut übereinstimmender Zahlen für $(Se, H_2) = 18880$ cal. Diese Zahl gilt für glasartiges Selen und die gasförmige Verbindung (106). Für metallisches Selen wird sie 13220 cal. HAUTEFEUILLE (107) dagegen fand für die Zersetzung in Wasserstoff und rothes Selen 4280 cal., in Wasserstoff und schwarzes Selen 5400 cal. für das Molekül. Die Lösungswärme des Selenwasserstoffs beträgt 9260 cal. (106).

Selenwasserstoff ist weit unbeständiger als Schwefelwasserstoff. Schon in Berührung mit feuchter Luft beginnt das Gas sich in Selen und Wasser zu zersetzen und feuchtes Papier, Holz und dergl. färben sich in Berührung mit Selenwasserstoff durch abgeschiedenes Selen roth. Auch unter dem Einfluss der dunklen elektrischen Entladung (108) und durch den elektrischen Strom (111) zersetzt sich Selenwasserstoff, wobei Selen, Wasserstoff und vielleicht ein Wasserstoffpolyselenid auftreten. Die Dissociation durch Wärme beträgt bei 440° 47 §, während Schwefelwasserstoff bei gleicher Temperatur nur in Spuren dissociirt ist (109).

Selbst in gewöhnlicher Temperatur wird Selenwasserstoff von Quecksilber zersetzt, allerdings erst bei jahrelanger Aufbewahrung, unter Bildung von Selenquecksilber und Freiwerden von Wasserstoff. Schwefelwasserstoff setzt sich mit Quecksilber unter gleichen Verhältnissen nicht um, sondern wirkt erst bei 550° darauf ein (110).

Die wässrige Selenwasserstofflösung ist gleichfalls weit unbeständiger als das Schwefelwasserstoffwasser; sie nimmt schon beim Stehen an der Luft Sauerstoff auf und färbt sich von der Oberfläche her durch abgeschiedenes Selen roth. Analog dem Sauerstoff und fast ebenso energisch wirkt freier Schwefel. Leitet man Schwefelwasserstoffgas durch Wasser, welches Schwefel suspendirt enthält, so scheidet sich Selen ab unter Bildung von Schwefelwasserstoff (121):

$$H_2Se + S = H_2S + Se.$$

Angezündet verbrennt Selenwasserstoff mit blauer Flamme zu Selendioxyd und Wasser:

$$H_2Se + 3O = SeO_2 + H_2O,$$

bei ungenügendem Luftzutritt aber unter Abscheidung von Selen:

$$H_2Se + O = H_2O + Se.$$

Rauchende Salpetersäure zersetzt den gasförmigen Selenwasserstoff unter Feuererscheinung (112).

Ueber die Einwirkung von Selenwasserstoff auf selenige Säure s. letztere.

Auf Metalle, Metalloxyde und Metallsalze wirkt Selenwasserstoff analog dem Schwefelwasserstoff ein, unter Bildung von Seleniden oder Selenieten.

Die Selenide der Metalle lassen sich gleich den Metallsulfiden sowohl auf nassem als trockenem Wege erhalten. In Wasser löslich sind nur die Selenide der Alkalien und Erdalkalien; sie werden dargestellt durch Sättigen der Hydroxyde der betreffenden Metalle mit Selenwasserstoff (190) oder durch Reduction der Selenite mit Kohle (191) oder der Selenate mit Wasserstoff bei 200° (116) oder endlich durch direkte Vereinigung der Elemente, die zuweilen, z. B. zwischen Natrium und Selen, unter starker Feuererscheinung vor sich geht (97).

Die Selenide der übrigen Metalle sind unlöslich in Wasser und fallen daher beim Einleiten von Selenwasserstoff in Lösungen der betr. Metallsalze (113) oder auf Zufügen von Selenalkalien zu diesen Lösungen heraus (195).* Die Selenide der Schwermetalle sind meist dunkel, schwarz oder braun gefärbt, nur jene des Zinks, Mangans und Cers sind fleischfarben. Sie ähneln in ihrem chemischen Verhalten den entsprechenden Sulfiden (113).

Die Selenide der Metalle lassen sich auch auf trocknem Wege durch direkte Vereinigung der Elemente darstellen (192, 193, 194) oder durch Umsetzung zwischen Selen und Metallsalzen (196, 197). So setzen sich Selen und Zinnchlorür beim Erhitzen zu Zinnselenür und Zinnchlorid um (196):

$$2\,SnCl_2 + Se = SnSe + SnCl_4.$$

Auf Silberlösungen wirkt Selen beim Erhitzen ein unter Bildung von Selensilber (135, 216).

Auch bei der Einwirkung von Selen in hoher Temperatur (600—700°) auf Sulfide erfolgt eine theilweise Umwandlung der letzteren in Selenide (197).

Die auf trocknem Wege dargestellten Metallselenide werden krystallinisch, die durch Fällung abgeschiedenen amorph erhalten.

Ueber die Bildungswärme von Seleniden vergl. Fabre (114, 115), die Eigenschaften der einzelnen Metallselenide s. bei den betr. Metallen.

Selenverbindungen der Nichtmetalle.

(Selenwasserstoff s. vorstehend, Selenverbindungen des Sauerstoffs, Schwefels und der Halogene s. Oxyde, Sulfide und Halogenverbindungen des Selens). Für die Darstellung ist man hier oft auf den trockenen Weg angewiesen, da die entstehenden Verbindungen sich meist gleich den entsprechenden Sulfiden mit Wasser zersetzen.

Borselenid, Selenbor, B_2Se_3 (?). Erhitzt man amorphes Bor in einem Strome von Selenwasserstoff bis fast zum Erweichen des Glases, so hinterbleibt eine gelblichgraue, ungeschmolzene Masse oder auch ein dünner hellgelber Beschlag von Borselenid, das sich mit Wasser unter stürmischer Entwicklung von Selenwasserstoff zersetzt [Sabatier (117)].

Selenide des Phosphors. Selen und Phosphor verbinden sich, über 100° erhitzt, unter Feuerscheinung, doch ohne jede gefahrvolle Explosion, zu den Verbindungen P_4Se, P_2Se, P_2Se_3 und P_2Se_5 [Hahn (122)].

Phosphorsemiselenid, Halb-Selenphosphor, P_4Se, durch Zusammenschmelzen von Selen und Phosphor in einem indifferenten Gase und Reinigen des Produkts durch Destillation dargestellt, ist eine dick ölige Flüssigkeit von schön goldgelber Farbe, die an der Luft sich augenblicklich entzündet und mit leuchtender Flamme und weissem Rauch verbrennt. Unter —12° erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse. In lufthaltigem Wasser oxydirt der Halb-Selenphosphor sich schnell; Aetzalkalien sind in der Kälte ohne Einwirkung, in der Siedehitze zersetzen sie unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff. Schwefelkohlenstoff löst leicht, Alkohol und Aether werden ohne zu lösen angegriffen. Rothe rauchende Salpetersäure entzündet augenblicklich, Metallsalzlösungen bewirken Abscheidungen von Phosphor- und Selenmetall (122).

Einfach-Selenphosphor, P_2Se, bildet, ähnlich dem vorigen dargestellt, eine schön hellrothe feste Masse, die gepulvert dem gefällten Schwefelantimon ähnlich sieht. Der Bruch ist muschlig und stark glänzend. An trockner Luft ist der Körper beständig, an feuchter oxydirt er sich allmählich, wobei der Geruch

nach Selenwasserstoff auftritt; angezündet verbrennt er mit stark leuchtender Flamme und rothem Rauche. Kochende Kalilauge zersetzt unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff, Schwefelkohlenstoff entzieht wechselnde Mengen von Phosphor.

Der Einfach-Selenphosphor vereinigt sich leicht mit Selenmetallen zu charakteristischen, sehr beständigen Verbindungen. Die Vereinigung geschieht beim Erwärmen der beiden Körper im Wasserstoffstrome, zuweilen tritt sie schon beim Zusammenreiben ein. Dargestellt wurden so die Doppelselenide des Phosphors mit Silber, Kupfer, Blei, Eisen und Mangan, sowie mit Kalium.

Dreifach-Selenphosphor (122), P_2Se_3, Phosphortriselenid, wird durch Zusammenschmelzen von Phosphor und Selen im richtigen Verhältniss als dunkelrubinrothe, in dünnen Schichten hellrothe Masse erhalten, die pulverisirt die Farbe des rothen Phosphors zeigt. Der Dreifach-Selenphosphor lässt sich in einer sauerstofffreien Atmosphäre leicht destilliren, wobei er in einen gelben Dampf übergeht. An der Luft verbrennt er mit schwacher Flamme und rothem Rauche. An trockner Luft hält er sich unverändert, an feuchter oxydirt er sich langsam, doch entwickelt er selbst in kochendem Wasser nur schwach Selenwasserstoff. Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff lösen nicht, Kalilauge dagegen schon in der Kälte leicht.

Der Dreifach-Selenphosphor vereinigt sich sowohl auf trocknem, als nassem Wege mit den Selenmetallen zu Verbindungen der allgemeinen Formel, $P_2Se_3 \cdot 2\overset{II}{Me}Se$. Näher untersucht wurden die Doppelselenide mit Kalium, Blei, Silber, Kupfer, Mangan.

Fünffach-Selenphosphor, Phosphorpentaselenid, P_2Se_5 (122). Diese Verbindung wird durch Erwärmen einer innigen Mischung von geschmolzenem Phosphor und fein zertheiltem, gefälltem Selen in einer sauerstofffreien Atmosphäre erhalten, die Vereinigung erfolgt unter schwacher Verpuffung.

Zweckmässiger verwendet man rothen Phosphor, erhitzt im Kölbchen im Kohlensäurestrom bis zum beginnenden Schmelzen und entfernt dann die Flamme; die Vereinigung erfolgt durch die ganze Masse, wobei soviel Warme frei wird, dass der ganze Kolbeninhalt zusammenschmilzt. Nach dem Erkalten wird das Kölbchen zerschlagen und die dunkelrothbraune glasige Masse rasch gepulvert und vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt [CARIUS und BOGEN (123)].

Der Fünffach-Selenphosphor bildet eine dunkelrothe, an trockner und feuchter Luft beständige Masse, die an der Luft erhitzt mit dickem, rothem Rauche und unter Zurücklassung einer bedeutenden Menge Selen verbrennt. Bei der Destillation zersetzt er sich, indem zunächst phosphorreiche Produkte, schliesslich reines Selen übergehen. Schwefelkohlenstoff löst nicht, Kalilauge dagegen schon in der Kälte unter Zersetzung.

Auch dieses Selenid des Phosphors bildet mit Metallseleniden Doppelverbindungen, von denen die des Kaliums, Natriums, Baryums, Kupfers, Silbers, Bleis und Mangans dargestellt wurden. Sie entsprechen der allgemeinen Formel $P_2S_5 \cdot \overset{II}{Me}Se$, sind aber unbeständiger als jene der niederern Selenide des Phosphors.

Selenide des Arsens.

Arsentriselenid, Dreifach-Selenarsen, As_2Se_3, wird beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung von arseniger Säure als dunkelbraunes, schimmerndes Pulver erhalten, das nach dem

Trocknen und Auswaschen rothbraun ist. Bei 260° schmilzt es zu einer schwarzen Flüssigkeit, die zu einer schwarzen amorphen Masse mit muscheligem, glänzendem Bruch erstarrt. Salpetersäure löst, ebenso Alkalien, letztere mit dunkelrothbrauner Farbe (125).

Arsenbiselenid, Zweifach-Selenarsen, As_2Se_2, dem Realgar, As_2S_2, entsprechend, erhält man durch Zusammenschmelzen von Selen und Arsen in dem von der Formel verlangten Verhältniss als schwarze amorphe Masse von muscheligem Bruch und starkem Glanz, die sich in Aetznatronlauge beim Kochen zu einer tiefrothbraunen Flüssigkeit löst unter Zurücklassung tief broncefarbener, schimmernder Blättchen, deren Zusammensetzung der Formel As_2Se_6 nahe kommt (125). Ein Arsenselenid von 57 % Arsengehalt erhielt LITTLE durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente als spröde, schwarze Masse vom spec. Gew. 4·752 (150).

Auch schwefelhaltige, zwischen Sulfiden und Seleniden stehende Verbindungen des Selens und Arsens sind erhalten worden (127). Man erhält dieselben durch Zusammenschmelzen ihrer Bestandtheile genau in den von der Formel verlangten Verhältnissen.

Arsensulfoselenür, $AsSSe_2$, ist eine undurchsichtige, anscheinend vollständig krystallinische Masse, die sich unverändert destilliren lässt und in Schwefelammonium mit tiefgelber Farbe löst.

Arsenselenosulfür, $AsSeS_2$, wird als rothe, durchsichtige, völlig homogene Masse von stark glänzendem, tief schwarzem Bruch erhalten; gepulvert löst sie sich in Schwefelammonium mit tief braunrother Farbe.

Oxyde und Hydroxyde des Selens.

Mit Sicherheit ist bis jetzt nur ein einziges Oxyd des Selens bekannt, das dem Schwefeldioxyd SO_2 entspricht.

Ein »Selenoxyd«, SeO, scheint sich nach BERZELIUS (128) beim Verbrennen von Selen in Luft oder Sauerstoff neben SeO_2, sowie beim Erhitzen von Selen mit Selendioxyd und bei der Oxydation von Schwefelselen mit einer ungenügenden Menge Salpetersäure zu bilden. Nach CHABRIÉ nimmt Selen beim Erhitzen in Luft auf 180° an Gewicht zu, bis die Zunahme ungefähr dem Oxyde SeO entspricht (129).

BERZELIUS hält diese Oxydationsstufe für den Träger des eigenthümlichen Rettiggeruches, der beim Verbrennen von Selen auftritt und so durchdringend ist, dass schon ein Milligramm Selen hinreicht, ein ganzes Zimmer mit ihm zu erfüllen. (SACC führt ihn auf eine Spur Selenwasserstoff zurück).

Ein Selentrioxyd, SeO_3, entsprechend dem Schwefelsäureanhydrid, SO_3, ist ebenfalls nicht mit Sicherheit bekannt; v. GERICHTEN (130) erhielt beim Ueberleiten eines Gemenges von Sauerstoff und dampfförmigem Selendioxyd über glühenden Platinschwamm einen weissen Anflug, der sich in Wasser unter Zischen und Bildung von Selensäure löste und somit vielleicht aus dem Selentrioxyd bestand.

Die Affinität des Selens zum Sauerstoff ist überhaupt geringer als die des Schwefels und des Tellurs zum Sauerstoff, jene des Chlors zum Selen dagegen grösser als zum Schwefel (181).

THOMSEN (131) gelangte durch thermochemische Versuche gleichfalls zu dem Schluss, dass die Affinität zwischen Sauerstoff und Selen in wässriger Lösung geringer ist, als jene zwischen Sauerstoff und Schwefel, bezw. Tellur.

Er fand für $(SeO_2, Aq) = -\ 918$ cal.
„ $(Se, O_2) = +57710$ „
„ $Se, O_2, Aq = 56792$ „
„ $Se, O_3, Aq = 75682$ „
„ $SeO_2Aq, O = 18890$ „
„ $SeO_2, O, Aq = 17972$ „

Die Verwandtschaft der betr. Elemente zum Sauerstoff zeigt also in der Triade des Schwefels die Beziehung $S > Se < Te$, entsprechend derjenigen in der Triade der Halogene, $Cl > Br < J$.

Selendioxyd, Selenigsäure-Anhydrid, SeO_2. Selen verbrennt beim Erhitzen in einem Strome von trocknem Sauerstoff mit bläulichgrüner Flamme zu Selendioxyd, das sich in den kälteren Theilen der Röhre in weissen, häufig sehr langen, vierseitigen, sehr glänzenden Nadeln oder bei sehr rascher Abkühlung als dichte, durchscheinende, weisse Masse absetzt. Sie zeigen ein spec. Gew. von 3·9583 bei 15·7° und verflüchtigen sich bei gewöhnlichem Luftdruck ohne Schmelzung etwas unter dem Siedepunkt der Schwefelsäure. Im zugeschmolzenen Rohre auf 340° erhitzt, schmilzt das Selendioxyd und erstarrt zu einer harten, weissen Masse von krystallinischer Structur (129). Der Dampf des Selendioxyds ist grüngelb, von der Farbe des Chlors, und von stechend saurem Geruch (BERZELIUS); sein Spectrum ist im Roth continuirlich, zeigt aber im Blau und Violett zahlreiche Absorptionslinien [GERNEZ (51)].

Auch durch Erhitzen von seleniger Säure (s. unten) lässt sich Selendioxyd erhalten. Man verdampft die durch Auflösen von Selen in Salpetersäure erhaltene Lösung von seleniger Säure zur Trockne, am besten in einer Retorte (132) und erhitzt schliesslich zur Sublimation. Ein von Selensäure und von Schwefelsäure völlig freies Produkt wird erhalten, wenn man die durch Auflösen von Selen in concentrirter Salpetersäure beim Eindampfen zunächst erhaltene Masse von seleniger Säure eben bis zur beginnenden Sublimation erhitzt, hierauf in Wasser löst, die Lösung mit Barytwasser ausfällt, das Filtrat eindampft und den Rückstand sublimirt [J. THOMSEN (133)]. Selensäure und Schwefelsäure gehen hierbei in den Barytniederschlag, die geringe Menge des entstandenen Baryumselenits bleibt bei der Sublimation zurück.

Das Selendioxyd zieht an der Luft langsam Feuchtigkeit an, in Wasser und Weingeist löst es sich leicht auf, wobei sich

Selenige Säure, H_2SeO_3, bildet. Krystallisirt erhält man dieselbe durch Auflösen von Selendioxyd in etwa $\frac{1}{3}$ seines Gewichts heissen Wassers; beim Erkalten scheiden sich grosse, längsgestreifte, salpeterähnliche Krystalle aus (134), welche die Zusammensetzung H_2SeO_3 haben, an trockner Luft verwittern, an feuchter Wasser anziehen, stark sauer schmecken und beim Erhitzen in Wasser und Selendioxyd zerfallen; das letztere ist somit das Anhydrid der selenigen Säure. Aus wasserhaltigem Eisessig krystallisirt die selenige Säure ebenfalls als H_2SeO_3, aus absolutem Alkohol beim Verdunsten über Chlorcalcium aber in quadratischen Tafeln der Formel $SeO_2 \cdot C_2H_5OH$, die entweder das Alkoholat des Selendioxyds oder vielleicht auch äthylselenige Säure, $SeO\genfrac{}{}{0pt}{}{<C_2H_5}{<OH}$, sind (135).

Durch Erhitzen von wasserhaltigem Benzol mit Selendioxyd erhält man gleichfalls selenige Säure, die sich nach dem Erkalten als krystallinische, schmelzbare Masse abscheidet (129).

Eine Lösung der selenigen Säure erhält man durch Auflösen von Selen in

Salpetersäure, Eindampfen der Lösung zur Trockne und Aufnehmen mit Wasser. Es bilden sich hierbei auch kleine Mengen von Selensäure, die durch Barytwasser zu entfernen sind (s. unter Selendioxyd). Die Bildung von Selensäure wird vermieden, wenn das Selen statt mit Salpetersäure durch Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure oxydirt wird (215).

Die selenige Säure ist aus ihrem Anhydrid, dem Selendioxyd, entstanden zu denken durch Substitution eines Sauerstoffatoms durch zwei Hydroxylgruppen und hiernach als eine Metasäure aufzufassen:

$$SeO_2 \qquad SeO{<}^{OH}_{OH} \qquad Se(OH)_4$$

Anhydrid, m-Säure, o-Säure.

Die Orthoselenige Säure, $Se(OH)_4$, ist bis jetzt nicht bekannt.

Die selenige Säure ist eine wahre Dihydroxylsäure, hat also die Konstitution $SeO{<}^{OH}_{OH}$ und nicht etwa $SeO_2{<}^{H}_{OH}$. Wie MICHAELIS und LANDMANN gezeigt haben (136), existirt keine dem äthylsulfonsauren Kalium entsprechende Selenverbindung und es ist nur ein Selenigsäureäthylester, $SeO(OC_2H_5)_2$, bekannt, den man sowohl aus Selenylchlorid und Natriumäthylat, als aus Silberselenit und Jodäthyl erhält. Er stellt eine dickliche Flüssigkeit dar, die bei 183 bis 185° unter theilweiser Zersetzung siedet und bei 16·5° ein spec. Gew. von 1·49 hat; in absolutem Alkohol ist der Ester unverändert löslich, Wasser zersetzt ihn in selenige Säure und Alkohol.

Auch das dem Aethoxythionylchlorür entsprechende Aethoxyselenylchlorid, $SeO{<}^{Cl}_{OC_2H_5}$, wurde durch Erhitzen von Selenylchlorid mit absolutem Alkohol erhalten. Es siedet bei 175° nicht ganz ohne Zersetzung; bei gewöhnlicher Temperatur ist es eine dicke Flüssigkeit, die bei starker Abkühlung zu farblosen, bei 10° schmelzenden Nadeln erstarrt (136).

Die selenige Säure ist eine zweibasische Säure. Beim Titriren mit starken Basen verhält sie sich gegen Kochenille und Helianthin (Methylorange) als Indicatoren einbasisch, gegen Phenolphtaleïn aber zweibasisch. 1 Cbcm. $\frac{1}{10}$ n-Barytwasser entspricht somit, wenn Helianthin als Indicator angewendet wird, 0·00645 Grm. H_2SeO_3, mit Phenolphtaleïn aber 0·0129 Grm. (137).

Selenite, Salze der selenigen Säure. Die selenige Säure vermag zunächst zwei Reihen von Salzen zu bilden, je nachdem beide basische Wasserstoffatome oder nur eines derselben durch Metall ersetzt werden:

$$\begin{matrix}Me\\Me\end{matrix}SeO_3 \qquad \begin{matrix}Me\\H\end{matrix}SeO_3$$

normale, saure Selenite.

Ausserdem existiren aber sowohl basische, als auch übersaure Salze, welch' letztere als molekulare Verbindungen von sauren Salzen mit Säure, ($MeHSeO_3 \cdot H_2SeO_3$) oder auch als Salze einer besonderen, freilich hypothetischen Säure $Se_2O_2(OH)_4$, der Diselenigen Säure, betrachtet werden können und darum auch als Diselenite bezeichnet werden. Die löslichen Selenite erhält man am einfachsten durch Sättigen der betr. Hydroxyde oder Karbonate mit seleniger Säure, die unlöslichen durch Umsetzung von Alkaliseleniten mit den betr. Metallsalzen. Von normalen Seleniten sind nur diejenigen der Alkalien in Wasser leicht löslich, die übrigen schwer löslich oder unlöslich; die sauren Salze lösen sich sämmtlich in Wasser. Die unlöslichen Selenite lassen sich durch Erhitzen mit Wasser oder auch mit Lösungen von seleniger Säure im zugeschmolzenen Rohre auf 150—270° meist im krystallisirten Zustande erhalten (138).

Eigenschaften und Zusammensetzung der einzelnen Selenite sind schon bei den betr. Metallen erwähnt worden; vergl. darüber auch die Arbeiten von L. F. NILSON (139), P. T. CLEVE (140), TAQUET (141), F. KÖHLER (142), MUSPRATT (143) und BOULZOUREANO (138). S. a. (199, 200).

Aus der letztgenannten Abhandlung (138), die in den vor 1890 erschienenen Bänden dieses Handwörterbuchs noch nicht berücksichtigt werden konnte, sei hier nachgetragen:

Selenite des Magnesiums. Das neutrale Salz, $MgSO_3 \cdot 6H_2O$, kubische Tetraëder, verliert bei 100° 5 Mol. Wasser. Wird dasselbe mit Wasser auf 150° erhitzt, so entsteht $MgSO_3 \cdot 2H_2O$ in klinorhombischen Prismen. Die Lösung des neutralen Salzes in seleniger Säure, auf 200° erhitzt, liefert stark polarisirende, schöne Rhomboëder des Biselenits, $MgSeO_3 \cdot SeO_2$.

Selenite des Kupfers. Basisches Salz, $CuSeO_3 \cdot CuO$, durch Fällen von Kupfersulfat mit einer Lösung von Ammoniumselenit in überschüssigem Ammoniak als amorpher, grüner Niederschlag erhalten, geht beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 220° in ein dunkel olivengrünes, krystallinisches Pulver über. Das neutrale Salz, $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$, geht beim Erhitzen mit Wasser im Rohre auf 150° in $3CuSeO_3 \cdot H_2O$ über, grüne, in Wasser unlösliche, klinorhombische Krystalle. Ein saures Salz $CuSeO_3 \cdot H_2SeO_3 \cdot H_2O$ und $CuSeO_3 \cdot H_2SeO_3 \cdot 3H_2O$ wurden ebenfalls erhalten.

Selenite des Aluminiums. Neben dem normalen Salze, $Al_2(SeO_3)_3 \cdot 7H_2O$, wurde ein solches mit $3H_2O$ dargestellt. Durch Erhitzen des neutralen Salzes mit einem grossen Ueberschuss von Selenigsäureanhydrid und Wasser im Rohre wurden zwei saure Salze erhalten, denen die Formeln $Al_2O_3 \cdot 4SeO_2 \cdot 3H_2O$ und $Al_2O_3 \cdot 6SeO_2 \cdot 2H_2O$ zugeschrieben werden.

Selenite des Eisens. Das von NILSON dargestellte Salz $3Fe_2O_3 \cdot 8SeO_2 \cdot 28H_2O$ geht beim Erhitzen mit Wasser im Rohre auf 230—250° in $Fe_2O_3 \cdot 2SeO_2$, ein basisches, über. Ebenso ein neutrales Salz (a) $Fe_2O_3 \cdot 3SeO_2 \cdot 10H_2O$, das man durch Zufügen von seleniger Säure zu einer Lösung von Eisenchlorid als schweres, blassgrünes Pulver erhält, das aus mikroskopischen, kugeligen Formen besteht. Beim Erhitzen mit Selenigsäureanhydrid und Wasser im Rohre auf 205° geht es in ein apfelgrünes Pulver des Salzes (b) $Fe_2O_3 \cdot 3SeO_2 \cdot 3H_2O$ über, das unter dem Mikroskop Tetraëder zeigt, die zu sechsstrahligen Sternen vereinigt sind. Auch ein neutrales Salz (c) $Fe_2O_3 \cdot 3SeO_2 \cdot H_2O$ wurde dargestellt. Durch Erhitzen des normalen Salses (a) mit dem vier- bis sechsfachen Gewichte Selendioxyd und Wasser auf 250° wurde ein saures Salz $Fe_2O_3 \cdot 4SeO_2 \cdot H_2O$ in prachtvollen, blassgelbgrünen, orthorhombischen Krystallen erhalten. In ähnlicher Weise konnte ein saures Salz $Fe_2O_3 \cdot 6SeO_2 \cdot 2H_2O$ in blätterförmigen Krystallen des klinorhombischen Systems dargestellt werden. Ueber die muthmaassliche Konstitution dieser Salze vergl. (138).

Selenite des Kobalts. Es wurden das neutrale Salz $3CoSeO_3 \cdot H_2O$ als grob krystallinisches, violettes Pulver und ein Diselenit $CoSeO_3 \cdot H_2SeO_3 \cdot 2H_2O$ in schön granatrothen Krystallen erhalten.

Selenite des Nickels. Das neutrale Salz $2NiSeO_3 \cdot H_2O$ bildet gelbe, zu strahligen Aggregaten vereinigte orthorhombische Prismen.

Selenite des Mangans. Ein Diselenit $2(MnO \cdot 2SeO_2) \cdot H_2O$ wurde durch Auflösen von Mangancarbonat in sehr concentrirter, seleniger Säure und Erhitzen der Lösung im Rohre auf 200° als prismatische, polarisirende Krystalle erhalten. In niedriger Temperatur entstehen ambragelbe Krystalle der Formel

$MnO \cdot 2SeO_2 \cdot 5H_2O$. Aus gefälltem Manganhyperoxyd und seleniger Säure wurde durch Erhitzen im Rohre auf 220° $Mn_2O_3 \cdot 2SeO_2$ dargestellt.

Chemisches Verhalten der selenigen Säure. Wie schon hervorgehoben, ist das Selendioxyd dem Schwefeldioxyd analog zusammengesetzt, die selenige Säure entspricht der (nur in Lösung bekannten) schwefligen Säure H_2SO_3 und die Selenite den Sulfiten. Beide Reihen von Verbindungen zeigen in ihrem chemischen Verhalten viele Analogien, aber auch charakteristische Unterschiede. Ein solcher macht sich namentlich darin bemerkbar, dass die schweflige Säure ein Reductionsmittel ist, insofern sie anderen Körpern Sauerstoff zu entziehen vermag, während die selenige Säure im Gegentheil selbst reducirt wird, da sie ihren Sauerstoff leicht an oxydable Körper abgiebt. Dies beweist, dass die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Schwefel grösser ist, als jene zum Selen, wie schon oben betont wurde. Ja es vermag die schweflige Säure der selenigen Säure ihren Sauerstoff direkt zu entziehen. Leitet man schweflige Säure in eine Auflösung von seleniger Säure, so wird Selen in Freiheit gesetzt:

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = 2H_2SO_4 + Se.$$

Diese Umsetzung ist nur dann ohne Zusatz einer Säure vollständig, wenn beide Stoffe im Verhältniss von $2SO_2 : 1SeO_2$ auf einander wirken (144). Bei jeder Ueberschreitung dieses Verhältnisses nach der einen oder der anderen Seite ist die Reduction unvollständig oder bleibt ganz aus. Der thermische Effect der Reaction ist + 71100 cal.

Die Abscheidung des Selens wird durch Belichtung sowie Erwärmung unterstützt, namentlich aber durch einen Gehalt der Lösung an freier Salzsäure, obgleich diese dabei, wie Rose nachgewiesen hat, ganz unverändert bleibt.

Man kann die Reaction im letzteren Falle nach Michaelis (145) dahin deuten, dass in der Lösung eine tetrahydroselenige Säure (Orthoselenige Säure) enthalten ist, die durch die Salzsäure zunächst in ihr Chlorid übergeführt wird:

$$Se(OH)_4 + 2HCl = Se{(OH)_2 \atop Cl_2} + 2H_2O,$$

welches dann durch die schweflige Säure unter Rückbildung von Salzsäure reducirt wird:

$$Se{(OH)_2 \atop Cl_2} + 2H_2SO_3 = 2H_2SO_4 + 2HCl + Se.$$

Unterstützt wird diese Ansicht durch die Wahrnehmung, dass beim Abdampfen einer Lösung von seleniger Säure in Salzsäure Chlorselen entweicht (146).

Nimmt man die Fällung in rein wässriger Lösung der selenigen Säure vor, so bleibt das abgeschiedene Selen einige Zeit in colloidaler Form gelöst und färbt die Flüssigkeit im durchfallenden Lichte roth, im auffallenden undurchsichtig rothbraun; die Farbe der Flüssigkeit ist noch bei einer Verdünnung von 1 Thl. Selen auf 10000 Thle. Wasser deutlich rothgelb. Beim Kochen bleibt die Lösung des colloidalen Selens unverändert, auf Zusatz von Säuren oder Salzen aber tritt die gewöhnliche Fällung in rothen Flocken ein (144).

Wirken schweflige und selenige Säure in anderen Molekularverhältnissen als 2:1 in wässriger Lösung auf einander ein, so entstehen selensubstituirte Trithionsäuren (s. u.).

Selendioxyd lässt sich durch trockenes Schwefeldioxyd bei keiner Temperatur reduciren, sublimirt vielmehr in einem Strome des letzteren unverändert (144), offenbar weil Schwefeldioxyd und Sauerstoff nur unter bestimmten Bedingungen sich direkt zu SO_3 verbinden können.

Die Reduction der selenigen Säure zu Selen erfolgt auch durch verschiedene Metalle, wie Eisen, Zink, Kupfer, Silber bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure.

Auch Schwefelwasserstoff wirkt auf selenige Säure reducirend ein; der aus kalter, verdünnter Lösung entstehende Niederschlag ist gelb und pulverig und enthält auf je ein Atom Selen zwei Atome Schwefel (121, 198):

$$H_2SeO_3 + 2H_2S = 3H_2O + SeS_2.$$

Der Niederschlag besteht jedoch nicht aus Selendisulfid, das nicht zu existiren scheint, sondern aus einem Gemenge von Selensulfid, SeS, und freiem Schwefel.

Lässt man die Einwirkung in der Wärme vor sich gehen, so schreitet die Oxydation des Schwefelwasserstoffs theilweise bis zur Bildung von Schwefelsäure vor und der Niederschlag enthält dann weniger Schwefel, als dem Verhältniss $Se:S_2$ entspricht; er fällt nun plastisch und roth aus. Die Reaction verläuft hierbei zum Theil nach der Gleichung:

$$2H_2SeO_3 + H_2S = H_2SO_4 + 2H_2O + 2Se.$$

Es wird hierbei also durch die gleiche Menge Schwefelwasserstoff die vierfache Menge seleniger Säure reducirt, als in der Kälte (121).

Umgekehrt wirkt aber Selenwasserstoff im Ueberschuss auf schweflige Säure unter Bildung von Selen, Wasser und Schwefelwasserstoff; die Reaction verläuft dabei in zwei Phasen; zunächst wird Selen und Schwefel abgeschieden nach der Gleichung:

$$2H_2Se + H_2SO_3 = 2Se + S + 3H_2O,$$

und dann zersetzt der Schwefel einen weiteren Antheil des Selenwasserstoffs (s. diesen):

$$H_2Se + S = Se + H_2S.$$

Wird der Selenwasserstoff nicht im Ueberschuss angewandt, so bleibt die Umsetzung in der ersten Phase stehen und der Niederschlag zeigt die Zusammensetzung eines Schwefeldiselenids, SSe_2, enthält jedoch keine Verbindung dieser Formel, sondern die beiden Elemente unverbunden neben geringen Mengen von Einfachschwefelselen, SeS (121).

Physiologische Wirkung. Die selenige Säure ist in das Blut gebracht ein heftiges Gift; Hunde sterben nach Injection von 3 Milligrm. Säure auf 1 Kilo Körpergewicht. Sie wirkt schon bei einem Zusatz von etwas mehr als 2 Promille gärungshemmend auf Fleischbrühe (129, 147). In einer reinen Glukoselösung wird selenige Säure nicht reducirt, wohl aber auf Zusatz von Hefe, und zwar erfolgt die Abscheidung des Selens zuerst an den Hefezellen (129). Auch durch Staubtheile aus der Luft wird selenige Säure geröthet.

Verbindungen des Selendioxyds mit Halogenwasserstoffen (148).

Selendioxyd und Chlorwasserstoff. Trockenes Salzsäuregas wird von Selendioxyd unter lebhafter Wärmeentwicklung absorbirt, wobei sich zunächst die Verbindung $SeO_2 \cdot 2HCl$ als bernsteingelbe Flüssigkeit bildet. Dieselbe beginnt schon bei 26° Chlorwasserstoff abzugeben und bei 106° ist ihre Dissociationsspannung gleich dem Atmosphärendruck. Bei niederer Temperatur nimmt sie von neuem Chlorwasserstoff auf und verwandelt sich in eine aus hellgelben Krystallflittern bestehende feste Masse der Zusammensetzung $SeO_2 \cdot 4HCl$. Dieselbe hat schon unter 0° eine beträchtliche Tension, die bei 26° auf 760 Millim. gestiegen ist.

Selendioxyd und Bromwasserstoff vereinigen sich unter heftiger Reaction zu einem stahlgrauen, festen Körper der Zusammensetzung $SeO_2 \cdot 4HBr$.

Unter 55° besitzt derselbe noch keine merkliche Dissociationsspannung, in höherer Temperatur zerfällt er in seine Komponenten und deren Bestandtheile.

Wird die Verbindung mit 4HBr bei sehr starker Abkühlung nochmals mit Bromwasserstoff behandelt, so geht sie in braune Krystallflittern der Zusammensetzung $SeO_2 \cdot 5HBr$ über, die aber schon über — 15° sich zu zersetzen beginnen und von 65° an freies Brom abgeben.

Jodwasserstoff reducirt selbst bei 10° Selendioxyd augenblicklich zu Selen und Wasser unter Abscheidung von Jod.

Fluorwasserstoff und Cyanwasserstoff vereinigen sich ebenfalls direkt mit Selendioxyd, die so entstehenden Verbindungen sind aber nicht näher untersucht.

Selendioxyd-Schwefelsäureanhydrid, $SeO_2 \cdot SO_3$. Diese Verbindung erhält man durch Auflösen von Selenigsäureanhydrid in reinem Schwefelsäureanhydrid; in der Wärme des Wasserbades schmelzen beide Körper leicht zusammen. Der Ueberschuss an Schwefelsäureanhydrid, der zum Zustandekommen der Reaction angewendet werden muss, wird durch Abdestilliren aus dem Wasserbade bei 60—70° entfernt. Die entstandene Verbindung ist leicht schmelzbar und bildet beim Erstarren sehr schöne Krystalle, die schon beim Erhitzen auf 100° Schwefeltrioxyd abgeben und durch Wasser unter heftiger Reaction zersetzt werden [R. WEBER (201)].

Selendioxyd und Ammoniak (149). Durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung von Selendioxyd in absolutem Alkohol erhält man kleine, aber deutlich ausgebildete, hexagonale Prismen eines zerfliesslichen Salzes, des

Selenoaminsauren Ammoniums, $(SeONH_2)ONH_4$. Dasselbe entspricht in seiner Zusammensetzung dem carbaminsauren Ammonium und entsteht wie dieses durch Vereinigung der Komponenten unter Umlagerung:

$$SeO_2 + \begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix} = SeO \begin{matrix} NH_2 \\ ONH_4 \end{matrix}.$$

Durch Wasser wird es nur schwierig und unvollständig in Ammoniumselenit übergeführt:

$$(SeONH_2)ONH_4 + H_2O = (NH_4)_2SeO_3.$$

Diselenoaminsaures Ammonium, $(SeONH_2)_2 \cdot OH \cdot ONH_4$, wird aus dem neutralen Salze durch Sieden der alkoholischen Lösung oder Stehen über Schwefelsäure im Vacuum erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in grossen zerfliesslichen Prismen.

Selensäure, H_2SeO_4. Diese Säure entspricht in ihrer Zusammensetzung der Schwefelsäure und lässt sich, analog dieser, von einem Anhydrid SeO_3 ableiten, in welchem bei der Bildung der Säure ein Sauerstoffatom durch zwei Hydroxylgruppen ersetzt wird; ihre nähere Konstitutionsformel ist daher $SeO_2(OH)_2$ zu schreiben, d. h. beide Wasserstoffatome sind an Sauerstoff und nicht direct an Schwefel gebunden. Wie schon oben (Selenoxyde) erwähnt wurde, kennt man das Selentrioxyd, SeO_3, nicht mit Sicherheit. Selendioxyd und Sauerstoff verbinden sich auch beim Ueberleiten über glühenden Platinschwamm nicht in sicher nachweisbarer Menge und die Selensäure zerfällt beim Versuche, sie durch Erhitzen in ihr Anhydrid und Wasser zu spalten, in Selendioxyd, Sauerstoff und Wasser:

$$H_2SeO_4 = SeO_2 + O + H_2O.$$

Man erhält die Selensäure durch Oxydation von Selen oder von Selendioxyd.

Beim Verbrennen von Selen in Sauerstoff oder Luft bildet sich zwar wie beim Schwefel nur das Dioxyd, und auch die Oxydation von Selen mit Salpetersäure liefert in der Hauptsache nur selenige Säure neben wenig Selensäure.

Dagegen bildet sich beim Schmelzen von Selen mit Salpeter selensaures Alkali, beim Einleiten von Chlorgas in Wasser, welches Selen suspendirt enthält, Selensäure:

$$Se + 6Cl + 4H_2O = H_2SeO_4 + 6HCl.$$

Bequemer aber geht man von der selenigen Säure aus und oxydirt diese entweder auf trocknem Wege durch Schmelzen ihres Kalium- oder Natriumsalzes mit Salpeter oder auf nassem Wege durch Behandeln mit Chlorgas in wässriger Lösung:

$$H_2SeO_3 + H_2O + Cl_2 = H_2SeO_4 + 2HCl,$$

oder besser mit Chlor oder Brom in alkalischer Lösung; auch wohl durch Erwärmen mit chromsaurem Kalium, mit Blei- oder Mangansuperoxyd (132).

L. v. GERICHTEN (130) empfiehlt zur Darstellung folgende Methode, die eine Modification des ursprünglich MITSCHERLICH'schen Verfahrens ist. Selen wird zunächst durch Erhitzen mit Salpetersäure zu seleniger Säure oxydirt, Kali im Ueberschuss zugefügt und hierauf Chlor bis zur vollständigen Oxydation zu selensaurem Salz eingeleitet. Die Selensäure wird als Baryumselenat gefällt, abfiltrirt und durch einen Ueberschuss von kohlensaurem Kalium in der Kälte zersetzt (das etwa vorhandene Baryumsulfat bleibt hierbei unverändert):

$$BaSeO_4 + K_2CO_3 = K_2SeO_4 + BaCO_3.$$

Die Lösung von Kaliumselenat, die auch den Ueberschuss von Kaliumcarbonat enthält, behandelt man zur Neutralisation des letzteren mit Salpetersäure und fällt sodann die Selensäure als Bleiselenat aus. Das Bleisalz wird durch längere Behandlung mit Schwefelwasserstoff zerlegt:

$$PbSeO_4 + H_2S = PbS + H_2SeO_4,$$

vom Schwefelblei abfiltrirt und die Lösung der Selensäure durch Eindampfen concentrirt.

Nach wesentlich der gleichen Methode verfährt FABIAN (151). Nachdem das Selen durch Salpetersäure in selenige Säure übergeführt wurde, kocht man zur Reduction etwa gebildeter Selensäure anhaltend mit Salzsäure und fällt nun durch vorsichtigen Zusatz von Baryumnitrat die selten fehlende Schwefelsäure als Baryumsulfat aus. Das Filtrat wird mit Natriumcarbonat neutralisirt, eingedampft, schwach geglüht, die Schmelze mit Wasser aufgenommen und die Lösung zur Zerstörung von gebildetem Nitrit mit Salpetersäure zum Sieden erhitzt. Sodann wird wie oben mit Bleinitrat gefällt und das ausgeschiedene Bleiselenat durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Da die vollständige Zersetzung des unlöslichen Bleiselenats durch Schwefelwasserstoff immerhin geraume Zeit beansprucht (132, 151), weil das entstandene Schwefelblei die noch unzersetzten inneren Theile der Partikelchen des Bleisalzes umhüllt, ist man zur Abscheidung der Säure auch von anderen, löslichen Selenaten ausgegangen. So verwendete WOHLWILL (132) hierzu das Kupfersalz, dessen Reindarstellung freilich nach seiner Methode ebenfalls Schwierigkeiten unterliegt, v. HAUER das Kadmiumselenat.

Nach ihm (152) schmilzt man selenige Säure mit einer hinreichenden Menge von Kaliumnitrat, bis die Entwicklung rother Dämpfe aufgehört hat, kocht unter Zusatz von Salpetersäure, fällt mit Calciumnitrat und setzt das abgeschiedene Calciumselenat mit Kadmiumoxalat um:

$$CaSeO_4 + CdC_2O_4 = CaC_2O_4 + CdSeO_4.$$

Aus der Lösung von Kadmiumselenat wird das Kadmium durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat concentrirt.

Zur Darstellung ganz reiner Selensäure löst man nach J. THOMSEN (133) reines sublimirtes Selendioxyd [s. dieses und (133)] in Wasser und fällt mit Silbernitrat oder sättigt mit Silbercarbonat. Das abgeschiedene Silberselenit wird mit Wasser und Brom in geringem Ueberschuss geschüttelt, vom entstandenen Bromsilber abfiltrirt und die Lösung bis zur gewünschten Concentration eingedampft:

$$Ag_2SeO_3 + Br_2 + H_2O = 2AgBr + H_2SeO_4.$$

Die so dargestellte Selensäure ist ganz frei von seleniger Säure und von Schwefelsäure.

Eine auf eine oder die andere Weise erhaltene Lösung von Selensäure kann man durch Abdampfen in der Luft soweit concentriren, dass ihr Siedep. etwa 280° beträgt; sie zeigt dann ein spec. Gew. von 2·609 und einen Gehalt von 95% Selensäure, H_2SeO_4. Von 285° an beginnt der Zerfall in selenige Säure und Sauerstoff. Durch Anwendung der Luftpumpe beim Eindampfen konnte FABIAN (151) die Concentration bis auf 97·5% H_2SeO_4 und ein spec. Gew. von 2·627 steigern. Erfolgreicher waren in ihren Bemühungen zur Darstellung der wasserfreien Verbindung H_2SeO_4 CAMERON und MACALLAN (153). Durch Abkühlung von Selensäure von 97·75% Gehalt auf —50° erhielten sie reichliche Krystalle, die sich aber von der übrigbleibenden Lösung nicht trennen liessen. Als die Concentration im Vacuum bei 180° fortgesetzt wurde, erstarrte schliesslich der Inhalt des Gefässes bei der Abkühlung zu einer Masse, deren Analyse einen Gehalt von 99·8% H_2SeO_4 ergab, und die somit die reine wasserfreie Säure, H_2SeO_4, darstellte.

Die Selensäure ist eine weisse, krystallinische Masse, welche bei 58° zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt und dann erst wieder bei 5° fest wird, wobei die Temperatur rasch auf 58° hinaufgeht. Sie krystallisirt in langen, hexagonalen Prismen. Wie die Schwefelsäure hat sie grosse Verwandtschaft zum Wasser und verkohlt wie diese viele organische Verbindungen. Mit Alkohol erhitzt bildet sie Aethylen, mit Glycerin Acroleïn; Cellulose verwandelt sie in eine pergamentähnliche Substanz. Auf Benzol und gechlorte Benzole wirkt jedoch eine Selensäure vom spec. Gew. 1·4 nicht ein, wie Schwefelsäure unter gleichen Bedingungen (202).

Das specifische Gewicht der überschmolzenen Säure ist 2·6083 bei 15°, das der festen 2·9508. Sie löst Selendioxyd auf, doch war die Bildung einer der Dithionsäure entsprechenden Säure $H_2Se_2O_6$ nicht nachzuweisen.

Kühlt man Selensäure von 88·96% H_2SeO_4 ab, so erstarrt dieselbe bei —32° zu einem Krystallbrei von

Selensäuremonohydrat, $H_2SeO_4 \cdot H_2O$. Es sind dies lange Nadeln, die bei 25° schmelzen und dann in hohem Grade die Eigenschaft der Ueberschmelzung zeigen. Das flüssige Hydrat hat ein spec. Gew. von 2·3557 bei 15°, das feste von 2·6273. Das Hydrat siedet bei 205°; verdünntere Lösungen geben so lange Wasser ab, bis dieser Siedepunkt erreicht wird. Wirft man in die so weit concentrirte und abgekühlte Flüssigkeit einen Krystall des Hydrates, so erstarrt die ganze Masse.

Feste Hydrate $H_2SeO_4 \cdot 2H_2O$ und $H_2SeO_4 \cdot 6H_2O$ konnten nicht erhalten werden, doch nehmen die Verf. deren Existenz an (153).

Tabellen über das specifische Gewicht von Selensäurelösungen von einem Gehalt zwischen 73·43 und 99·73% H_2SeO_4 s. a. a. O. (153).

Mit Wasser mischt sich die concentrirte Selensäure unter Erwärmung, ähnlich der Schwefelsäure; die wässrige Säure löst Zink, Eisen und andere Metalle unter Entwicklung von Wasserstoff zu Selenaten, die concentrirte löst Kupfer und auch Gold unter theilweiser Reduction zu seleniger Säure, Platin wird jedoch

nicht gelöst. Gegen Reductionsmittel ist die Selensäure weit wiederstandsfähiger als die selenige; so wird sie weder durch schweflige Säure noch durch Schwefelwasserstoff reducirt, wohl aber erleidet sie bei anhaltendem Erwärmen mit Salzsäure eine Reduction zu seleniger Säure unter Entweichen von Chlor:

$$H_2SeO_4 + 2HCl = H_2SeO_3 + H_2O + Cl_2.$$

Hierin liegt ein wichtiger Unterschied von der Schwefelsäure und es ist dieses Verhalten auch für die Analyse von grosser Bedeutung, da aus der so entstandenen Lösung das Selen als solches gefällt werden kann.

In einem Gemisch von Selensäure und Salzsäure lösen sich durch das freiwerdende Chlor Gold und Platin auf.

Die Selensäure ist wie die Schwefelsäure zweibasisch und eine starke Säure, die der Schwefelsäure nicht viel nachsteht.

Ihre Avidität ist 0·45, wenn jene der Schwefelsäure = 0·49 gesetzt wird (154). Die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation mit Natriumhydroxyd beträgt für 1 Mol. 30390 cal. (155).

Die Selensäure bildet gleich der Schwefelsäure zwei Reihen von Salzen, neutrale oder normale der allgemeinen Formel $\overset{I}{Me}_2SeO_4$ und saure der Formel $\overset{I}{Me}HSO_4$. Die Darstellung der Salze der Selensäure oder Selenate geschieht bei den löslichen am einfachsten durch Sättigen der betreffenden Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate mit einer Lösung der freien Säure, bei den in Wasser unlöslichen durch doppelte Umsetzung zwischen einem Salze des betreffenden Metalles und einem Alkaliselenat.

In der Löslichkeit haben die Selenate viel Uebereinstimmendes mit den Sulfaten; so ist z. B. das Kalksalz schwer löslich, das Baryt- und Bleisalz in Wasser unlöslich, dagegen sind sie löslich in starker Salzsäure, da sie durch diese in der Wärme in lösliche Selenite übergeführt werden. Auch in der Farbe und namentlich in der Krystallform gleichen die Selenate den Sulfaten und sind mit diesen sowie den Chromaten und Manganaten isomorph (130). Im Allgemeinen krystallisiren jedoch die Selenate unter gleichen Bedingungen mit geringeren Wassermengen und bedürfen einer weit niedrigeren Krystallisations-Temperatur, um gleiche Wassermengen aufzunehmen, als die Sulfate (156).

Sie haben ein grösseres specifisches Volum und einen grösseren Achsenwinkel als die entsprechenden schwefelsauren Salze und das Verhältniss des Achsenwinkels zu den beiden andern Winkeln ist kleiner als bei jenen.

Die einzelnen Selenate sind bei den betreffenden Metallen besprochen; zum Theil zusammenfassende Angaben, namentlich auch in krystallographischer, optischer und volumchemischer Hinsicht enthalten die Arbeiten von H. TOPSOË (156), TOPSOË und CHRISTIANSEN (157), V. GERICHTEN (130), C. V. HAUER (152), FABRE (158), PETTERSSON (159), SCHRÖDER (160), CLEVE (204), SENDTNER (205) u. a. m. (199, 200).

Verbindungen mit Schwefel.

Selen und Schwefel lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, aber die so entstehenden Massen sind keine chemischen Verbindungen nach bestimmten, einfachen Atomverhältnissen, sondern entweder nur Mischungen oder ehemische Verbindungen nach stetig veränderlichen Verhältnissen nach Art der Legirungen (161, 162). Auch aus Lösungen von Schwefel und Selen in Schwefelkohlenstoff krystallisiren isomorphe Gemische beider Elemente, die, wenn sie auf

1 At. Selen nicht mehr als 4 At. Schwefel enthalten, die Krystallform des Selens, im anderen Falle aber jene des Schwefels zeigen (161).

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von seleniger Säure entsteht zwar ein gelber Niederschlag von der Zusammensetzung SeS_2, der aber nicht aus einem einheitlichen Körper dieser Formel (198), sondern aus einem Gemenge eines schwefelärmeren Selensulfids mit freiem Schwefel besteht (121, 163) vergl. auch unter »Selenige Säure«.

Auch der beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine Lösung von schwefliger Säure entstehende orangerothe Niederschlag der Formel SSe_2 ist nur ein Gemenge (121), vergl. auch oben bei selenige Säure.

Die einzige bestimmt bekannte Schwefelverbindung des Selens ist das

Einfach-Schwefelselen, Selensulfür, SeS, in seiner Zusammensetzung dem nicht oder kaum gekannten Selenoxyd, SeO, entsprechend.

Man sättigt zur Darstellung dieser Verbindung eine sehr verdünnte, auf einer Temperatur von 0—5° gehaltene Lösung von seleniger Säure mit Schwefelwasserstoff, der gleichfalls mittelst Durchleiten durch eine mit Eisstücken gefüllte Flasche abgekühlt wurde. Es scheidet sich ein feines, citrongelbes Pulver aus, das sich rasch absetzt und nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen im Vacuum mit Schwefelkohlenstoff durchfeuchtet und dann sich selbst überlassen wird. Nach kurzer Zeit beginnt von der Oberfläche aus eine Krystallisation der ganzen Masse und nach einigen Tagen ist der ganze Niederschlag in Krystalle verwandelt, während der Schwefelkohlenstoff sich mit Schwefel gesättigt hat. Er wird durch neuen ersetzt, dieser nach einigen Augenblicken abgegossen und nun die Krystallmasse zuerst mit reinem Benzol, dann mit Alkohol gewaschen. Der so erhaltene Selenschwefel stellt kleine, orangegelbe, glänzende, durchsichtige Blättchen dar, die bei 0° das spec. Gew. 3·056, bei 52° = 3·035 zeigen. Der Ausdehnungscoëfficient innerhalb dieser Grenzen ergab sich zu 0·00014176, die specifische Wärme zu 0·1274. Beim Erhitzen schmilzt das Schwefelselen und giebt zuerst Dämpfe von Schwefel, dann solche von Schwefel und Selen ab. In Wasser und Aether ist es unlöslich, in Schwefelkohlenstoff löst es sich zwar, wird aber aus dieser Lösung nicht wieder durch Krystallisation erhalten (164).

Die Bildung dieses Körpers verläuft wohl nach der Gleichung:

$$SeO_2 + 2H_2S = SeS + S + 2H_2O.$$

Selenschwefeltrioxyd, $SeSO_3$. Schon MAGNUS (165) hatte beobachtet, dass sich Selen in concentrirter oder noch besser in rauchender Schwefelsäure mit grüner Farbe löst. Dabei bildet sich, wie WEBER (167) gezeigt hat, eine dem Schwefelsesquioxyd, S_2O_3, entsprechende Verbindung, welche sich von diesem dadurch unterscheidet, dass sie statt des einen Schwefelatoms ein Selenatom enthält. Bringt man flüssiges Schwefelsäureanhydrid mit gepulvertem Selen zusammen, so tritt eine Vereinigung beider unter Erwärmung ein und es entsteht zunächst eine sehr dicke, dunkelgrüne Flüssigkeit, die nach ungefähr 10 Minuten zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche sich bei weiterem Erwärmen nicht mehr verflüssigt (166).

Auch dampfförmiges Schwefelsäureanhydrid verwandelt Selen zuerst in eine breiige Masse, die dann in ein gelbes, körniges Pulver übergeht (168). Die grüne Lösung verwandelt sich beim Stehen im Vacuum und mässiger Erwärmung ebenfalls in eine gelbe Masse, die offenbar eine Modification der grünen Verbindung ist, aber nicht rein erhalten werden konnte.

Das Selenschwefeltrioxyd beginnt schon bei 40° sich unter Braunfärbung und Entweichen von Schwefeldioxyd zu zersetzen. Bei stärkerem Erhitzen tritt ohne vorherige Schmelzung Zerfall in Selen, Schwefeldioxyd und Selendioxyd ein wobei die Reaction wohl in zwei Phasen verläuft:

$$SeSO_3 = Se + SO_3 \text{ und}$$
$$SeSO_3 + SO_3 = SeO_2 + 2SO_2.$$

In Schwefelsäure löst sich das Selenschwefeltrioxyd je nach der Concentration desselben mit grüner bis brauner Farbe auf; bei starker Verdünnung mit Wasser fällt Selen aus, während gleichzeitig selenige und schweflige Säure gebildet werden.

Selenthionsäuren.

Es ist zwar nicht gelungen, die den Polythionsäuren entsprechenden Polyselensäuren darzustellen, wohl aber kennt man als Uebergangsformen zwischen beiden Selenthionsäuren, d. h. Säuren des Schwefels, in welchen ein Theil des letzteren durch Selen ersetzt erscheint. Diese Selenthionsäuren sind nicht in freiem Zustande, wohl aber in einigen ihrer Salze dargestellt. Es entspricht der

Thioschwefelsäure, $H_2S_2O_3$, die Selenschwefelsäure, H_2SSeO_3;
der Trithionsäure, $H_2S_3O_6$, die Selentrithionsäure, $H_2S_2SeO_6$.

Selenoschwefelsäure, selendithionige Säure, Selenunterschwefelsäure, H_2SSeO_3. Wie schon oben bei der Darstellung des Selens angeführt, lösen die normalen Sulfite der Alkalien Selen auf; es bilden sich hierbei die den Thiosulfaten entsprechenden Selenosulfate:

$$Se + K_2SO_3 = K_2SSeO_3.$$

Kaliumselenosulfat, K_2SSeO_3 + aq., erhält man entweder durch Mischen einer Lösung von Kaliumselenid mit schwefliger Säure (169) oder besser durch Digeriren einer möglichst neutralen Lösung von Kaliumsulfit mit überschüssigem Selen (169, 170). Man filtrirt nach dem Abkühlen von dem ausgeschiedenen Selen ab und concentrirt die Lösung durch Verdunsten ohne Erwärmung. Es scheiden sich zunächst neben Kaliumsulfat Krystalle des selentrithionsauren Salzes (s. unten) ab, später aber krystallisirt das Kaliumselenosulfat in glänzenden, sechsseitigen, wasserhaltigen Tafeln, die an feuchter Luft zerfliessen, über Schwefelsäure aber verwittern (170).

Das Salz ist ziemlich unbeständig; beim Erhitzen bräunt es sich unter Bildung von Mehrfach-Selenkalium, kaltes Wasser zersetzt unter Abscheidung von Selen und Bildung von selentrithionsaurem Salz. Die Zersetzung durch Säuren geschieht unter Abscheidung von Selen und ist analog jener der Thiosulfate:

$$K_2SSeO_3 + 2HCl = 2KCl + H_2O + SO_2 + Se.$$

Chlorbarium fällt aus der Lösung des Kaliumsalzes Bariumsulfit und Selen, analog wirkt Chlorcalcium:

$$BaSSeO_3 = BaSO_3 + Se.$$

Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht beim Erhitzen ein Niederschlag von Selensilber:

$$K_2SSeO_3 + Ag_2O = Ag_2Se + K_2SO_4.$$

Selentrithionsäure, $H_2S_2SeO_6$. Das Kaliumsalz dieser Säure wird, wie oben angegeben, bei der Darstellung des Kaliumselenosulfats ebenfalls erhalten und zwar besonders reichlich, wenn sich in der Lösung eine erhebliche Menge von saurem Kaliumsulfit befindet (170). Es bildet sich ferner, wenn eine Lösung von Kaliumselenosulfat und überschüssigem normalem Kaliumsulfit mit einer concentrirten wässrigen Lösung von seleniger Säure gemischt wird:

$$SO_2\begin{cases}OK\\SeK\end{cases} + SO\begin{cases}OK\\OK\end{cases} + SeO\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = \begin{matrix}SO_2\\SO_2\end{matrix}\begin{cases}OK\\Se\\OK\end{cases} + SeO\begin{cases}OK\\OK\end{cases} + H_2O.$$

Selentrithionsaures Kalium, $K_2S_2SeO_6$, krystallisirt in glänzenden, monoklinen Prismen, die denen des trithionsauren Kaliums isomorph sind (171); sie sind bisweilen etwas grünlich-gelb gefärbt, luftbeständig, wasserfrei und ohne Zersetzung in Wasser löslich. Die

Lösung giebt mit Säuren beim Erwärmen unter Entweichen von Schwefeldioxyd einen Niederschlag von Selen; ammoniakalische Silberlösung zersetzt unter Fällung von Selensilber:

$$K_2S_2SeO_6 + Ag_2O + H_2O = Ag_2Se + K_2SO_4 + H_2SO_4.$$

Die freie Säure $H_2S_2SeO_6$ bildet sich nach H. SCHULZE (144) bei der Einwirkung von schwefliger Säure im Ueberschuss auf eine Lösung von seleniger Säure:

$$3SO_2 + SeO_2 + 2H_2O = H_2S_2SeO_6 + H_2SO_4.$$

Sie erwies sich jedoch sowohl für sich als in ihren Salzen sehr unbeständig.

Lässt man dagegen selenige und schweflige Säure bei einem Ueberschuss an ersterer auf einander einwirken, so verläuft nach SCHULZE (144) die Reaction vermuthlich nach der Gleichung:

$$2SO_2 + 2SeO_2 + 2H_2O = H_2SSe_2O_6 + H_2SO_4,$$

und es entsteht eine sehr unbeständige neue Säure, die Diselentrithionsäure, $H_2SSe_2O_6$.

Eine der Dithionsäure entsprechende Diselenosäure, $H_2Se_2O_6$, wurde bis jetzt nicht dargestellt. Als LAUGIER (172) versuchte, in analoger Weise wie bei der Dithionsäure das Mangansalz durch Einwirkung von seleniger Säure auf Mangandioxyd darzustellen nach der Gleichung:

$$MnO_2 + 2SeO_2 = MnSe_2O_6,$$

erhielt er nur ein Selenit des Manganoxyds, $Mn_2O_3 \cdot 4SeO_2$, als orangegelben Niederschlag.

Verbindungen mit den Halogenen.

Selen bildet mit den Halogenen Chlor, Brom und Jod je zwei Verbindungen, entsprechend den Formeln

$$Se_2Cl_2, \quad Se_2Br_2, \quad Se_2J_2,$$
$$SeCl_4, \quad SeBr_4, \quad SeJ_4.$$

(Die Fluorverbindung des Selens ist hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nicht untersucht; s. unten.)

Vergleicht man die Halogenverbindungen des Schwefels bezüglich ihrer Zusammensetzung mit denen des Selens, so fällt einerseits das Nichtvorhandensein einer dem Schwefeldichlorid, $SeCl_2$, entsprechenden Selenverbindung auf, andererseits aber die Existenz und relativ grosse Beständigkeit der Tetrahalogenide, SeR_4, während beim Schwefel nur das sehr unbeständige Tetrachlorid, SCl_4, bekannt ist. Die Verwandtschaft des Selens zu den Halogenen ist also grösser, als jene des Schwefels zu den letzteren, während dem Sauerstoff gegenüber der Schwefel die grössere Affinität zeigt, wie schon früher hervorgehoben wurde.

a) Chloride.

Selenmonochlorid, Einfach-Chlorselen, Selenchlorür, Se_2Cl_2.

BERZELIUS erhielt diese Verbindung durch Erhitzen von Selentetrachlorid mit Selen im Rohre auf 100°:

$$SeCl_4 + 3Se = 2Se_2Cl_2;$$

SACC stellte sie dar durch Erhitzen von Selen im Chlorstrome unter Vermeidung eines Ueberschusses an Chlor. Am leichtesten erhält man aber das Selenmonochlorid durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Auflösung von Selen in rauchender Schwefelsäure [E. DIVERS und M. SHIMOSE (173)]. Das gebildete Selenchlorür fällt allmählich heraus und wird von beigemengtem Selen dadurch befreit, dass man nochmals in frischer rauchender Schwefelsäure löst und wieder durch Chlorwasserstoffgas fällt. Die Reaction verläuft dabei vermuthlich in den beiden Phasen:

$$2SeSO_3 + 2HCl = SeSO_3 \cdot SeCl_2 + H_2SO_3$$
$$\text{und } SeSO_3 \cdot SeCl_2 + HCl = Se_2Cl_2 + SO_2\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}.$$

Zur Entfernung kleiner Mengen von Schwefelsäure wird das Selenchlorür unter Ausschluss von Feuchtigkeit mit Chlorkalium digerirt und nach einiger Zeit davon abgegossen. Es stellt im reinen Zustande eine schwere, schön tiefrothe Flüssigkeit dar, deren Geruch an den des Schwefelchlorürs erinnert, aber schwächer ist. Das spec. Gew. bei 17·5° ist 2·906; bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verbindung etwas flüchtig; bei 100° entwickelt sie einen dünnen, orangefarbenen Dampf, beginnt bei 143° zu sieden und dissociirt sich bei stärkerem Erwärmen in $SeCl_4$ und Se (173, 177). Doch wurde die Dampfdichte bei 200 bis 250° von EVANS und RAMSAY (177) noch nahezu gleich der normalen, der Formel Se_2Cl_2 entsprechenden, gefunden. Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff lösen; Wasser, Alkohol und Aether zersetzen langsam, ebenso Kalilauge. Schüttelt man aber die Lösung in Schwefelkohlenstoff mit Wasser, so tritt leicht vollständige Zersetzung in Salzsäure, selenige Säure und freies Selen ein:

$$2Se_2Cl_2 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 3Se + 4HCl.$$

Chlorselen löst in der Wärme reichliche Mengen von Selen auf, das sich dann beim Erkalten wieder theilweise in metallischer Form abscheidet (42).

Das Absorptionsspectrum des Dampfes zeigt Linien, die auf der Grenze von Grün und Blau beginnen und sich bis ins äusserste Violett fortsetzen (174).

Die Constitution des Selenmonochlorids ist wahrscheinlich derjenigen des Schwefelchlorürs entsprechend: $\overset{IV}{Se}\overset{II}{Se}Cl_2$ und es kann ersteres daher auch als Selenselenochlorid bezeichnet werden.

Durch Phosphor wird das Selenchlorür zersetzt unter Abscheidung von Selen und Bildung von Phosphorchlorür:

$$3Se_2Cl_2 + 2P = 2PCl_3 + 3Se_2;$$

mit Phosphorpentachlorid vereinigt es sich zu einer gelben, in der Hitze rothen Verbindung [BAUDRIMONT (175)].

Selentetrachlorid, Vierfach-Chlorselen, Selenchlorid, $SeCl_4$. Diese Verbindung bildet sich, wenn Selen in einem Ueberschuss von Chlor erhitzt wird, was am besten durch Ueberleiten des Chlors über das in einem Schiffchen in einem langen, schwer schmelzbaren Glasrohr enthaltene Selen geschieht, oder beim Behandeln von Selenchlorür mit Chlor; besser aber durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Selendioxyd, wobei zunächst unter starker Erwärmung und Verflüssigung der Mischung Selenylchlorür und Phosphoroxychlorid entstehen:

$$SeO_2 + PCl_5 = SeOCl_2 + PCl_3O,$$

dann wird die Masse aber plötzlich wieder fest und die gebildeten Zwischenprodukte setzen sich zu Selentetrachlorid und Phosphorpentoxyd um (176):

$$3SeOCl_2 + 2PCl_3O = 3SeCl_4 + P_2O_5.$$

Beide Vorgänge zusammen lassen sich durch die eine Gleichung wiedergeben:

$$3SeO_2 + 3PCl_5 = 3SeCl_4 + P_2O_5 + PCl_3O.$$

Man wendet auf 13 Thle. Phosphorpentachlorid 7 Thle. Selendioxyd an und fügt letzteres allmählich zu dem in einem langhalsigen Kolben befindlichen Pentachlorid. Das entstandene Phosphoroxychlorid wird durch Erwärmen im Kohlensäurestrome abdestillirt, das Selentetrachlorid aber durch Sublimiren in den Hals des Kolbens von dem Phosphorpentoxyd getrennt. Aus dem überdestillirten Phosphoroxychlorid krystallisirt meist nach einiger Zeit noch etwas Selentetrachlorid in glänzenden Würfeln aus.

Auch direkt aus Selenylchlorür und Phosphoroxychlorid oder Thionylchlorür bildet sich Selentetrachlorid:

$$SeOCl_2 + SOCl_2 = SeCl_4 + SO_2.$$

Selentetrachlorid ist eine weisse oder schwach gelb gefärbte, krystallinische Masse, die sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, in gelben Dämpfen verflüchtigt und wieder in kleinen, weissen Krystallen verdichtet.

Die Dampfdichte ist bei 180° nach EVANS und RAMSAY = 110·25 (wenn H = 1; ber. 110·2), das Tetrachlorid erscheint also bei dieser Temperatur noch beständig; dieselbe sinkt aber von 200° ab bei höherer Temperatur rasch und beträgt bei 350° nur noch 66·49. Die eigentliche »Dissociationstemperatur«, bei welcher die Hälfte der Moleküle des Tetrachlorids zersetzt ist, liegt bei 288° (177).

CLAUSNIZER (178) fand dagegen schon bei 218° die Dampfdichte = 3·922, statt der berechneten 7·63, es hatte also eine Verdoppelung des Volums stattgefunden, wohl in Folge einer Dissociation nach der Gleichung:

$$\underset{2\ \text{Vol.}}{2SeCl_4} = \underset{1\ \text{Vol.}}{Se_2Cl_2} + \underset{3\ \text{Vol.}}{3Cl_2}$$

Selentetrachlorid ist unlöslich oder doch sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und kann mittelst desselben daher von dem Selenmonochlorid, welches sich leicht darin löst, getrennt werden (177), ein Verhalten, das man auch bei der Darstellung von reinem Monochlorid verwerthen kann.

An feuchter Luft zerfliesst das Selentetrachlorid, zunächst unter Bildung von Selenylchlorür (WEBER):

$$SeCl_4 + H_2O = SeOCl_2 + 2HCl,$$

sodann aber entstehen, mit mehr Wasser sofort, selenige Säure und Salzsäure:

$$SeCl_4 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4HCl.$$

Schwefeldioxyd ist ohne Einwirkung, Schwefelwasserstoff bildet Salzsäure und Selenschwefel. Trockenes Ammoniakgas vereinigt sich beim Ueberleiten über fein gepulvertes, unter —20° abgekühltes Selentetrachlorid zu einer nur bei sehr niedriger Temperatur beständigen Verbindung, wahrscheinlich $SeCl_4 \cdot 4NH_3$ (119); wässriges Ammoniak bildet bei niederer Temperatur Selenstickstoff (s. dies.), bei gewöhnlicher Temperatur Selen, Stickstoff und Wasserstoff.

Mit Phosphorpentachlorid verbindet sich Selentetrachlorid zu einer orangegelben Masse der Zusammensetzung $SeCl_4 \cdot 2PCl_5$; auf Benzol wirkt es in der Wärme substituirend unter Reduction zu Selenchlorür:

$$3C_6H_6 + 2SeCl_4 = 3C_6H_5Cl + 3HCl + Se_2Cl_2.$$

Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid bildet sich bei 20—27° Selenphenyl, $(C_6H_5)_2Se$ (179).

Selenylchlorid, Selenoxychlorid, Selenacichlorid, $SeOCl_2$. Diese Verbindung kann sowohl als Selentetrachlorid aufgefasst werden, in welchem zwei Chloratome durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind, wie auch als das Chlorid der selenigen Säure, $SeO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, entstanden durch Ersatz der beiden Hydroxylgruppen durch 2 Chloratome: $SeO\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$.

Man erhält das Selenylchlorid durch Einwirkung von Selentetrachlorid auf selenige Säure [WEBER (180)]:

$$SeCl_4 + SeO_2 = 2SeOCl_2.$$

Die beiden Substanzen werden in äquivalentem Verhältniss im zugeschmolzenen Glasrohr auf 150° im Oelbad erhitzt und das Produkt durch wiederholte Destillation gereinigt.

Auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Selendioxyd entsteht vorübergehend Selenylchlorür (vergl. Darstellung des Selentetrachlorids), ebenso aus Phosphoroxychlorid und Selendioxyd:

$$3SeO_2 + 2POCl_3 = 3SeOCl_2 + P_2O_5,$$

doch hierbei nur in geringer Menge, da das Phosphorpentoxyd das Selendioxyd bald einhüllt und vor weiterer Einwirkung schützt.

Selenylchlorür ist eine gelbliche, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, die bei 179·5° (corr.) siedet (uncorr. 175—176°), und unter 0° zu einer farblosen, krystallinischen, erst bei 10° wieder schmelzenden Masse erstarrt [MICHAELIS (181)]. Das spec. Gew. ist bei 13° = 2·443.

Von Wasser wird Selenylchlorür leicht zersetzt unter Bildung von seleniger Säure und Salzsäure:

$$SeOCl_2 + 2H_2O = H_2SeO_3 + 2HCl,$$

mit Ammoniak entsteht Selendioxyd, Selen, Stickstoff und Wasser:

$$6SeOCl_2 + 16NH_3 = 3SeO_2 + 3Se + 4N + 12NH_4Cl,$$

mit Thionylchlorür, wie schon bei Selentetrachlorid erwähnt, dieses und Schwefeldioxyd:

$$SeOCl_2 + SOCl_2 = SeCl_4 + SO_2,$$

ebenso mit Phosphoroxychlorid Selentetrachlorid neben Phosphorpentoxyd:

$$3SeOCl_2 + 2PCl_3O = 3SeCl_4 + P_2O_5.$$

Phosphorchlorür bildet unter heftiger Reaction Selenmono- und -tetrachlorid neben Phosphoroxychlorid:

$$3SeOCl_2 + 3PCl_3 = Se_2Cl_2 + SeCl_4 + 3PCl_3O.$$

Man sollte hier die Bildung von $SeCl_2$ erwarten; dass dies nicht entsteht, deutet darauf hin, dass diese Verbindung überhaupt nicht existenzfähig ist.

Mit Zinnchlorid verbindet sich Selenoxychlorid zu Selenacichlorid-Zinnchlorid, $3SeOCl_2 \cdot SnCl_4$, einer leicht schmelzbaren, krystallinischen, zerfliesslichen Masse, die in Wasser vollständig löslich ist (182). Ebenso wurden erhalten:

$2SeOCl_2 \cdot TiCl_4$, als gelbes, durch Wasser zersetzbares Pulver, und
$2SeOCl_2 \cdot SbCl_5$, feine, weisse, zerfliessliche, schmelzbare Nadeln.

Schwefelselenoxytetrachlorid, $SSeO_3Cl_4$. Die Formel dieser Verbindung kann auch $SO_3 \cdot SeCl_4$ geschrieben werden und sie erscheint dann als Doppelverbindung von Schwefelsäureanhydrid und Selentetrachlorid [»Schwefelsaures Selenchlorid« nach BERZELIUS (183)], aber die Bildungsweisen dieses Körpers deuten darauf hin, dass er dem Schwefeloxytetrachlorid, $S_2O_3Cl_4$, analog constituirt ist und seine Formel muss daher rationell geschrieben werden: $SO_2\begin{cases}OSeCl_3\\Cl\end{cases}$.

H. ROSE (184) hat diesen Körper wohl schon aus Schwefelsäureanhydrid und Selentetrachlorid erhalten, aber als solcher erkannt und rein dargestellt wurde er erst viel später von CLAUSNIZER (185), der ihn in mannigfacher Weise aus Selenchloriden und Schwefelsäurederivaten erhielt. Am besten wird das Schwefelselenoxytetrachlorid durch Einwirkung von Selenchlorid auf Sulfurylhydroxylchlorid bereitet. Die beiden Stoffe werden im Verhältniss von 1 Mol. $SeCl_4$ auf 2 Mol. $SO_2Cl(OH)$ angewandt und bis zur vollständigen Lösung des ersteren erwärmt; der Ueberschuss an Chlorsulfonsäure ist erforderlich zur Beendigung der Reaction und als Lösungsmittel.

$$SeCl_4 + SO_2Cl(OH) = SO_2Cl(OSeCl_3) + HCl.$$

Beim Erkalten erstarrt die in der Wärme gelb bis rothbraun gefärbte Lösung zu einem aus feinen, weissen, meist radial-faserig gruppirten Nädelchen bestehenden Krystallbrei, der von der anhängenden Chlorsulfonsäure durch Pressen zwischen Thonplatten befreit wird.

Das Schwefelselenoxytetrachlorid ist an feuchter Luft zwar zerfliesslich, hält sich aber unter Luftabschluss unverändert und kann ohne Zersetzung zu erleiden erwärmt werden. Es schmilzt bei 165° und siedet bei 183°. Die Dampfdichte wurde bei 209° = 3·362 gefunden statt der berechneten 10·426, was auf eine durch Dissociation bewirkte Vermehrung des Volums auf das 3fache hinweist. Der Zerfall findet wahrscheinlich im Sinne nachstehender Gleichung statt:

$$\underset{2\ \text{Vol.}}{2SeSO_3Cl_4} = \underset{2\ \text{Vol.}}{2SO_3} + \underset{1\ \text{Vol.}}{Se_2Cl_2} + \underset{3\ \text{Vol.}}{3Cl_2}.$$

Weitere Bildungsweisen von Schwefelselenoxytetrachlorid sind [CLAUSNIZER (185), pag. 2009 und 2011]:

Pyroschwefelsäure und Selentetrachlorid, im molekularen Verhältnisse gemischt und erwärmt, lassen beim Erkalten dasselbe auskrystallisiren:

$$H_2S_2O_7 + SeCl_4 = SO_3SeCl_4 + H_2SO_4.$$

Auch Selentetrachlorid und Schwefelsäure wirken hauptsächlich im Sinne folgender Gleichung auf einander ein:

$$3SeCl_4 + 2H_2SO_4 = 2SO_3SeCl_4 + SeO_2 + 4HCl.$$

Pyrosulfurylchlorid und Selentetrachlorid, im Verhältnisse von 2:1 Mol. gemischt und erwärmt, liefern ebenfalls Schwefelselenoxytetrachlorid:

$$S_2O_5Cl_2 + SeCl_4 = SO_3SeCl_4 + SO_2 + Cl_2.$$

Eine Reihe anderer Bildungsweisen lässt sich auf die schon mehrfach hervorgehobene Thatsache zurückführen, das die Affinität des Chlors zum Selen grösser ist als zum Schwefel, während umgekehrt der Sauerstoff zum Schwefel die grössere, zum Selen die kleinere Verwandtschaft zeigt. Daher haben Oxychloride und Oxyde des Selens die Neigung, ihren Sauerstoff gegen Chlor der Schwefeloxychloride umzutauschen.

Sulfurylchlorid und Selenoxychlorid setzen sich beim Erhitzen auf 170—180° im Rohre um:

$$SO_2Cl_2 + SeOCl_2 = SO_3SeCl_4.$$

Aehnlich Sulfurylhydroxylchlorid und Selenoxychlorid:

$$(1)\quad 2SO_2\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right. + SeOCl_2 = SeCl_4 + H_2S_2O_7;$$

$$(2)\quad H_2S_2O_7 + SeCl_4 = SO_3SeCl_4 + H_2SO_4.$$

Nach dem Auftreten des gebildeten Selentetrachlorids wird bis zur vollständigen Lösung erwärmt; beim Erkalten krystallisirt das Schwefelselenoxychlorid heraus.

Auch Sulfurylhydroxylchlorid und Selendioxyd wirken in dieser Richtung auf einander, indem zunächst Selenylchlorid und Pyroschwefelsäure entstehen und ersteres dann weiter in Selentetrachlorid übergeht:

$$(1)\quad 2SO_2Cl(OH) + SeO_2 = SeOCl_2 + H_2S_2O_7;$$

$$(2)\quad 2SO_2Cl(OH) + SeOCl_2 = SeCl_4 + H_2S_2O_7;$$

und nunmehr verläuft die Reaction, wie schon oben angeführt, nach der Gleichung:

$$(3)\quad H_2S_2O_7 + SeCl_4 = SO_3SeCl_4 + H_2SO_4.$$

Mit Wasser zersetzt sich das Schwefelselenoxytetrachlorid augenblicklich in Salzsäure, selenige Säure und Schwefelsäure:

$$SO_3SeCl_4 + 4H_2O = H_2SO_4 + H_2SeO_3 + 4HCl.$$

Die Existenz von einem Selensulfoxychlorid, $SO_3Se_2Cl_2$, nehmen DIVERS und SHIMOSE (173) in einer Auflösung von Selenchlorür in rauchender Schwefelsäure an oder in einer Lösung von Selensulfoxyd in Schwefelsäure, die man mit gasförmiger Salzsäure behandelt. Im ersteren Falle lagern sich die Componenten zusammen:

$$SO_3 + Se_2Cl_2 = SO_3Se_2Cl_2,$$

im zweiten verläuft die Reaction nach der Gleichung:

$$2SeSO_3 + 2HCl = SeSO_3SeCl_2 + H_2SO_3.$$

Durch weitere Einwirkung von Salzsäure wird die Verbindung unter Abscheidung von Selenchlorür zerlegt (s. die Darstellung des letzteren):

$$SeSO_3SeCl_2 + HCl = Se_2Cl_2 + SO_2Cl(OH).$$

Die Isolirung dieses Körpers, der jedenfalls sehr unbeständig ist, gelang nicht.

b) Bromide.

Selenmonobromid, Einfach-Bromselen, Selenbromür, Se_2Br_2. Man erhält diese, dem Selenchlorür entsprechende, niedere Bromverbindung des Selens durch Einwirkung von je 15·9 Thln. Selen auf 16 Thle. Brom. Da die Reaction bei Anwendung der reinen Stoffe heftig verläuft, so wird besser das grobgepulverte Selen mit der dreifachen Menge von trockenem Schwefelkohlenstoff übergossen und das Brom vorsichtig in kleinen Antheilen zugefügt, bis das Selen nahezu verschwunden ist. Die dunkelbraune Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs reines Selenbromür. Auch durch Einwirkung von 5 Thln. Selentetrabromid auf 3 Thle. gepulvertes Selen in inniger Mischung wird das Bromür erhalten:

$$SeBr_4 + 3Se = 2Se_2Br_2.$$

Selenbromür ist bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkelrothbraune, in dickeren Schichten schwarze Flüssigkeit von dünner Oelconsistenz und unangenehmem, an den des Chlorschwefels erinnerndem Geruch. Es färbt die Haut dauernd braun; in dünner Schicht lässt es das Licht mit schön rubinrother Farbe durch, deren Spectrum ein System von fast gleichmässig abstehenden Absorptionslinien zeigt (186). Das spec. Gew. bei 15° ist = 3·604. Beim Erhitzen entweicht zunächst Bromdampf, dann eine geringe Menge Selentetrabromid und bei 225—230° folgt der grössere Theil des Bromürs und endlich etwas Selen [R. SCHNEIDER (187)].

Selenbromür löst sich in Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältniss, weniger leicht in Chloroform, Bromäthyl und Jodäthyl. In Wasser sinkt es zunächst zu Boden und zersetzt sich dann nach der Gleichung:

$$2Se_2Br_2 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4HBr + 3Se.$$

Absoluter Alkohol spaltet in Selentetrabromid, das gelöst bleibt, und in sich abscheidendes Selen:

$$2Se_2Br_2 = SeBr_4 + 3Se.$$

Selenbromür löst bis zu 22 % Selen auf, das beim Vermischen mit Schwefelkohlenstoff wieder als rothe Masse abgeschieden wird; es absorbirt begierig Brom unter Bildung von Selentetrabromid.

Selentetrabromid, Vierfach-Bromselen, Selenbromid, $SeBr_4$. Diese bromreichste Verbindung des Selens wird sowohl bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Selen, als durch Addition von Brom zu Selenmonobromid erhalten [R. SCHNEIDER (188)].

Man löst 1 Thl. gepulvertes Selen in 10—12 Thln. Brom und presst den entstandenen Krystallbrei zwischen Filtrierpapier. Nach Verflüchtigung des freien

Broms hinterbleibt das entstandene Tetrabromid als hellbraunes krystallinisches Pulver.

Fügt man zu einer concentrirten Lösung von Selenbromür in Schwefelkohlenstoff die nach der Reactionsgleichung

$$Se_2Br_2 + 3Br_2 = 2SeBr_4$$

erforderliche Menge Brom, so scheidet sich das Selentetrabromid sogleich als ein undeutlich krystallinisches, gelbes Pulver ab, das hartnäckig etwas Schwefelkohlenstoff zurückhält. Das rohe Tetrabromid geht bei mehrtägigem Stehen in bromhaltigem Schwefelkohlenstoff in ein lebhaft orangerothes Krystallpulver über, das aus mikroskopischen, durchscheinenden, sechsseitigen Prismen besteht. Es besitzt den unangenehmen Geruch des Chlorschwefels und ist schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig unter theilweiser Zersetzung. Beim Erhitzen auf 75—80° sublimirt nach anfänglichem Entweichen von Bromdampf vorzugsweise ein bromürhaltiges Tetrabromid in schwarzen, glänzenden, sechsseitigen Blättchen neben wenig reinem Selenbromid in dunkel-orangerothen Krystallen, und es hinterbleibt Selenbromür.

Selentetrabromid ist stark hygroskopisch; mit grösseren Mengen Wasser liefert es unter Zersetzung eine farblose Lösung:

$$SeBr_4 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4HBr.$$

In Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Bromäthyl ist es ohne Zersetzung löslich, in Weingeist nicht ohne Veränderung, in Salzsäure mit brauner Farbe.

Ein Dibromid, $SeBr_2$, konnte ebensowenig als das entsprechende Chlorid erhalten werden; statt seiner entstand stets ein Gemenge von Mono- und Tetrabromid:

$$3SeBr_2 = Se_2Br_2 + SeBr_4.$$

Beim Zusammenschmelzen von Selentetrabromid und -dioxyd wurden Nadeln erhalten, die wohl aus einem Selenylbromid, $SeOBr_2$, bestanden.

Chlorobromide des Selens.

Selenchlorobromid, $SeClBr_3$, erhielten EVANS und RAMSAY (177) durch Behandeln von 1 Mol. Selenchlorür mit einer Lösung von 3 Mol. Brom in Schwefelkohlenstoff:

$$Se_2Cl_2 + 3Br_2 = 2SeClBr_3.$$

Dasselbe bildet erst orangefarbene, allmählich dunkel purpurroth werdende Krystalle, die bei 200° sich völlig zu dissociiren scheinen, da die Dampfdichte bei dieser Temperatur nur die Hälfte der theoretischen betrug.

Selenbromochlorid, $SeBrCl_3$, wurde durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von Selenbromür in Schwefelkohlenstoff als gelbbrauner krystallinischer Niederschlag erhalten, der bei 179° noch die normale Dampfdichte zeigte, bei höherer Temperatur aber in Brom und Selentetrachlorid zerfällt und bei 280° gänzlich dissociirt zu sein scheint.

Aus einer Mischung von gleichen Molekülen Tetrabromid und Dibromid entstand beim Behandeln mit Chlor ein gelbbraunes, krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $SeCl_2Br_2$:

$$Se_2Br_2 + SeBr_4 + 3Cl_2 = 3SeBr_2Cl_2;$$

ebenso aus den entsprechenden Selenchloriden bei der Behandlung mit Brom (177).

c) Jodide.

Selenmonojodid, Selenjodür, Se_2J_2, bildet sich beim Zusammenschmelzen von Jod und Selen im molekularen Verhältniss sowie beim Erhitzen von Selenbromür und Jodäthyl im Rohre auf 100° [R. Schneider (189)].

$$Se_2Br_2 + 2C_2H_5J = Se_2J_2 + 2C_2H_5Br.$$

Es bildet eine körnig krystallinische, stahlgraue Masse von halbmetallischem Glanz, die bei 68—70° zu einer dunkel-schwarzbraunen Flüssigkeit schmilzt, welche beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt.

Längeres Erhitzen auf 100°, sowie alle Lösungsmittel des Jods bewirken den Zerfall der Verbindung in Selen und Jod; Wasser zersetzt analog wie beim Chlorür und Bromür:

$$2Se_2J_2 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4HJ + 3Se.$$

Selentetrajodid, Vierfach-Jodselen, Selenjodid, SeJ_4. Zur Darstellung dieser Verbindung fügt man zu einer concentrirten, wässrigen Lösung von seleniger Säure so lange Jodwasserstoffsäure, als noch eine Fällung entsteht [R. Schneider (189)]:

$$H_2SeO_3 + 4HJ = SeJ_4 + 3H_2O.$$

Es fällt ein rothbrauner Niederschlag, der sich zu einer körnigen, schwarzen Masse zusammenballt, die nach dem Auswaschen und Abpressen über Schwefelsäure getrocknet wird.

Selenbromid (1 Mol.) mit Jodäthyl (4 Mol.) gemischt, setzt sich unter Erwärmung zu Selenjodid und Bromäthyl um und es scheidet sich ersteres als eine zähflüssige, später erstarrende Masse von blaugrauer Farbe aus:

$$SeBr_4 + 4C_2H_5J = SeJ_4 + 4C_2H_5Br.$$

Auch durch direkte Vereinigung der beiden Elemente beim Zusammenreiben derselben im richtigen Verhältniss bildet sich Selenjodid. Dasselbe stellt eine dunkel-blaugraue, körnige Masse dar, die bei 75—80° zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit schmilzt. Beim Erhitzen giebt es sein Jod ab, ebenso an Lösungsmittel des letzteren, und zersetzt sich mit Wasser nur langsam.

Ein Selendijodid, SeJ_2, ist nicht bekannt, auch waren die Versuche zur Darstellung eines Chlorojodids, $SeClJ_3$, erfolglos (177).

d) Fluoride.

Beim Ueberleiten von Selendampf über schmelzendes Fluorblei bildet sich ein in Krystallen sublimirendes Selenfluorid, das sich in Flusssäure löst und durch Wasser zersetzt wird (Knox).

Analytisches Verhalten (207, 217).

Freies Selen ist durch seine Farbe, namentlich durch die lebhaft rothe Färbung der gefällten amorphen Modification, sowie durch Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit gekennzeichnet. Bei der Verflüchtigung in der nicht leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners ertheilt das Selen und viele seiner Verbindungen derselben eine kornblumenblaue Färbung und zugleich macht sich der charakteristische Rettig-Geruch des verbrennenden Selens bemerkbar. Der Reductionsbeschlag ist ziegelroth bis kirschroth gefärbt, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich, der Oxydationsbeschlag weiss und färbt sich beim Betupfen mit Zinnchlorür durch ausgeschiedenes Selen roth. Beim Glühen am Soda-Kohlestäbchen bildet sich Selennatrium, dessen Lösung auf Silbermünze einen schwarzen Fleck von Selensilber erzeugt und mit verdünnten Säuren Selenwasserstoff entwickelt [Bunsen (206)].

Selen löst sich in Schwefelkohlenstoff; diese Lösung schwärzt in Berührung mit Quecksilber dasselbe unter Bildung von Selenquecksilber. Im Schwefelkohlenstoff lässt sich so noch 1 Millimgrm. Selen im Liter entdecken, vorausgesetzt, dass kein freier Schwefel zugegen ist [OBACH (208)].

In rauchender oder concentrirter Schwefelsäure löst sich Selen mit dunkelgrüner Farbe, beim Verdünnen mit viel Wasser scheidet es sich wieder in rothen Flocken aus. Salpetersäure und Königswasser lösen Selen auf unter Bildung von seleniger Säure, bezw. Selensäure.

Selenige Säure und Selenite. In Lösungen der selenigen Säure oder in angesäuerten Lösungen ihrer Salze erzeugt Schwefelwasserstoff einen gelben bis rothgelben, in Schwefelammonium löslichen Niederschlag, der Selen und Schwefel enthält (s. oben: Sulfide des Selens); das Selen hat daher analytisch seinen Platz in der Gruppe der »sauren Sulfide« oder Sulfanhydride, der u. A. Zinn, Arsen und Antimon angehören.

Zinnchlorür oder schweflige Säure fällen aus einer mit Salzsäure versetzten Lösung von seleniger Säure Selen in rothen Flocken.

Metallisches Kupfer beschlägt sich in einer solchen salzsauren Lösung schwarz, nach längerer Zeit entsteht in der Flüssigkeit eine Abscheidung von rothem Selen [REINSCH (209)]. Erhitzt man das geschwärzte Kupfer im Glasrohre, so entsteht ein schwarzer Beschlag. Das Sublimat löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe (21).

Chlorbaryum erzeugt in neutralen Lösungen von Seleniten einen weissen, in Salzsäure und Salpetersäure löslichen Niederschlag von Baryumselenit, $BaSeO_3$.

Magnesiumgemisch, ($MgCl_2$, NH_4Cl und NH_3), bewirkt in Lösungen von Alkaliseleniten nach einiger Zeit einen farblosen, fein krystallinischen Niederschlag, der äusserlich und in der Bildungsweise an Ammoniummagnesiumphosphat erinnert und wie dieses in Säuren löslich ist; er hat die Zusammensetzung $MgSeO_3 \cdot 7H_2O$ (210, 211).

Selensäure und Selenate. Selen, Selenmetalle, selenige Säure und ihre Salze werden durch Schmelzen mit kohlensauren und salpetersauren Alkalien in Selenate übergeführt. Die Lösung der Schmelze in Wasser bleibt beim Ansäuern mit Salzsäure zunächst klar und wird weder alkalisch noch angesäuert durch Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure gefällt; beim Kochen mit Salzsäure aber entwickelt sich Chlor, während die Selensäure zu seleniger Säure reducirt wird und die Lösung nun die Reactionen der letzteren zeigt.

Chlorbaryum erzeugt in schwach sauren Lösungen selensaurer Salze einen weissen Niederschlag von Baryumselenat, $BaSeO_4$, der mit Baryumsulfat Aehnlichkeit hat, sich aber beim Kochen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung löst und dann auf Zusatz von Zinnchlorür oder schwefliger Säure eine Fällung von rothem Selen giebt.

Selenige und Selensäure sowie deren Salze geben beim Glühen auf der Kohle Selengeruch; beim Schmelzen mit Cyankalium im Wasserstoffstrome lösliches Selencyankalium.

Die quantitative Bestimmung [vergl. auch (217)] geschieht am besten durch Abscheidung und Wägung des Selens in freiem Zustande.

Man führt zu diesem Zwecke das Selen in selenige Säure über, eventuell nach vorheriger Oxydation zu Selensäure, bezw. Selenat und Reduction mittelst Salzsäure, und fügt zu der salzsäurehaltigen Lösung schweflige Säure oder eine Auflösung von Ammoniumsulfit. Nach Abscheidung des Selens wird ¼ Stunde

zum Kochen erhitzt, wodurch der anfangs flockige, rothe Niederschlag schwer, dicht und schwarz wird. Er wird nach vollständiger Ausfällung auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt und etwas unter dieser Temperatur bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Auch durch Fällen mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung, Sammeln des erhaltenen Niederschlages auf einem getrockneten und gewogenen Filter und Trocknen bis zum constanten Gewicht lässt sich das Selen bestimmen. Die empirische Zusammensetzung des Niederschlages ist SeS_2.

Das Selen lässt sich auch elektrolytisch abscheiden (86); ob aber dieses Verhalten zur quantitativen Bestimmung mit Vortheil benützt werden kann, erscheint noch fraglich.

Maassanalytisch lässt sich Selensäure nach der jodometrischen Methode von BUNSEN bestimmen, indem man mit Salzsäure kocht und das entweichende Chlor in Jodkaliumlösung auffängt. Die Reaction ist schon nach 5—10 Minuten Siededauer vollendet [PETTERSSON (212)].

Die Trennung des Selens von Basen und event. von anderen Säuren gründet sich für die qualitative und quantitative Analyse auf folgende Reactionen:

1. Von allen Säuren und Basen, welche durch Salzsäure und schweflige Säure nicht gefällt werden, lässt sich das Selen durch Ueberführung in selenige Säure und Fällung durch schweflige Säure als amorphes Selen trennen.

2. Von Säuren und Basen, die durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung nicht gefällt werden, lässt sich Selen durch Fällen mit diesem Reagens trennen. Von Metallen aus der analytischen Gruppe der basischen Sulfide wird das Selen durch Behandeln des Schwefelwasserstoffniederschlags mit Schwefelammonium getrennt; Selen geht mit den übrigen etwa vorhandenen Sulfiden aus der Gruppe der sauren Sulfide in Lösung.

3. Von vielen Basen lässt sich das Selen, gleichgültig in welcher Form oder Oxydationsstufe es zugegen ist, dadurch trennen, dass man mit einer Mischung von 2 Thln. trocknem Natriumcarbonat und 1 Thl. Kaliumnitrat schmilzt, die Schmelze mit Wasser auslaugt, von den zurückbleibenden Metalloxyden, bezw. Carbonaten abfiltrirt und aus dem Filtrat nach dem Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure das Selen durch schweflige Säure fällt.

4. Beim Schmelzen mit Cyankalium oder auch bei der Digestion mit einer concentrirten, wässrigen Lösung dieses Salzes geht das Selen in lösliches Selencyankalium, KCNSe, über und wird aus der Lösung wieder durch Salzsäure gefällt [OPPENHEIM (213); vergl. auch die Darstellung des Selens]. Man schmilzt mit der 7—8 fachen Menge Cyankalium bei möglichst niederer Temperatur im Wasserstoffstrome, laugt die Schmelze mit Wasser aus und erhitzt die Lösung mit verdünnter Salzsäure zum Kochen. Nach längerer Zeit (12—24 Stunden) wird das ausgeschiedene Selen gesammelt. Die Bestimmung des Selens in organischen Verbindungen geschieht auf die gleiche Weise oder besser durch Erhitzen der Substanz mit der 8 fachen Menge Cyankalium und 30—40 Cbcm. Wasser im zugeschmolzenen Rohre während zwei Stunden auf 200° und Ausfällen des Selens durch Zufügen einer mit Salzsäure versetzten Lösung von Jod in Jodkalium [VERNEUIL (214)].

Zur Trennung des Selens vom Tellur und auch vom Schwefel hat OPPENHEIM (213, 217) die Cyankaliummethode benützt. Das Tellur geht beim Schmelzen mit Cyankalium nebst dem Selen in Lösung, jedoch als Tellurkalium, und wird aus derselben durch Einleiten eines Luft- oder Kohlensäurestromes ge-

fällt; aus dem Filtrat scheidet man das Selen durch Salzsäure ab, der Schwefel bleibt als Rhodanwasserstoffsäure gelöst.

Auch auf nassem Wege kann die Trennung mittelst Cyankalium geschehen; das Tellur bleibt in diesem Falle ungelöst zurück, während Selen und Schwefel in Lösung gehen. Einfacher und genauer als diese Methode (es werden auch geringe Mengen von Tellur gelöst) ist nach DIVERS und SHIMOSE (215) die nachstehende: Selen und Tellur werden im bedeckten Becherglase mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis die Lösung farblos geworden ist, wobei sich meist etwas weisses Tellursulfat ausscheidet. Man fährt mit dem Erhitzen fort, bis jede Spur schwefliger Säure ausgetrieben ist. Hierbei geht die Oxydation von Selen und Tellur nicht über die Bildung von seleniger, bezw. telluriger Säure hinaus. Zu der Lösung fügt man nun allmählich eine mässig starke Lösung von schwefliger Säure, bis das Volum ungefähr auf das 5fache gebracht ist, wobei fortwährend rothes Selen herausfällt. Es wird einige Zeit auf dem Sandbade erwärmt, der Niederschlag von Selen auf einem Filter gesammelt, aus dem Filtrat aber das Tellur durch Erhitzen mit Salzsäure und neuen Mengen von schwefliger Säure gefällt. KARL SEUBERT.

Senföle*), Alkylthiocarbimide, R·N·CS. Den Namen »Senföle« verdankt diese Körperklasse dem ältesten Repräsentanten derselben, dem aus dem schwarzen Senf dargestellten Senföl par excellence, dem Allylsenföl. Chemisch sind die Senföle aufzufassen als Ester der unbekannten Isorhodanwasserstoffsäure, H·N·CS, welche sich zu den Alkylrhodaniden ebenso verhalten wie die Alkylcarbimide von WÜRTZ, R·N·CO, zu den Cyansäureestern von CLOËZ, CN·OR.

Die Senföle entstehen durch Einwirkung von Thiocarbonylchlorid, $CSCl_2$, auf primäre Amine (1); durch Behandeln von monoalkylirten dithiocarbaminsauren Salzen, NH(R)·CS·SH, mit Jod, sowie durch Destillation von alkyldithiocarbaminsaurem Quecksilber (2, 3); beim Erhitzen von Alkylcarbimiden mit Phosphorpentasulfid: $5C_2H_5 \cdot N \cdot CO + P_2S_5 = 5C_2H_5 \cdot N \cdot CS + P_2O_5$ (4); durch Destillation von dialkylirten Thioharnstoffen mit Phosphorpentoxyd: $CS{<}{NHCH_3 \atop NHCH_3} = CS{:}N \cdot CH_3 + NH_2CH_3$; durch Einwirkung von Schwefel auf Isocyanüre: ${C_6H_5 \atop C}{>}N + S = {C_6H_5 \atop CS}{>}N$ (5); auch Alkylrhodanide lassen sich

*) 1) RATHKE, Ann. Chem. 167, pag. 218. 2) A. W. HOFMANN, Ber. 1, pag. 171; 2, pag. 452. 3) RUDNEW, Journ. d. russ. chem. Ges. 10, pag. 188. 4) MICHAEL u. PALMER, Amer. chem. Journ. 6, pag. 258. 5) GRAHAM-OTTO, II. Aufl. III, pag. 39; WEITH, Ber. 6, pag. 211. 6) A. W. HOFMANN, Ber. 13, pag. 1350. 7) HOFMANN, Ber. 7, pag. 811. 8) HOFMANN, Ber. 8, pag. 106. 9) A. W. HOFMANN, Ber. 2, pag. 117. 10) LUDWIG VOLTMER, Ber. 24, pag. 378. 11) KÜHN u. LIEBERT, Ber. 23, pag. 1536. 12) E. FISCHER, Ber. 22, pag. 1934 u. H. v. d. KALL, Ann. Chem. 263, pag. 260. 13) THOMSEN, Thermochem. Unters. 4, pag. 197. 14) A. W. HOFMANN, Ber. 25, pag. 876. 15) MICHAEL, Amer. chem. Journ. 1, pag. 417; cf. SCHLAGDENHAUFFEN, Ann. chim. phys. (3) 56, pag. 297. 16) MICHAEL u. PALMER, Amer. chem. Journ. 6, pag. 259. 17) HOFMANN, Ber. 1, pag. 26. 18) BUFF, Ber. 1, pag. 206. 19) HIRSCH, Ber. 23, pag. 971. 20) HECHT, Ber. 23, pag. 281. 21) JAHN, Mon. Chem. 3, pag. 168. 22) HOFMANN, Ber. 7, pag. 511. 23) REIMER, Ber. 3, pag. 757. 24) HOFMANN, Ber. 2, pag. 102. 25) RUDNEW, Journ. russ. chem. Ges. 11, pag. 179. 26) FRENTZEL, Ber. 16, pag. 746. 27) UPPENKAMP, Ber. 8, pag. 56. 28) JAHN, Ber. 8, pag. 804 u. Mon. f. Chem. 3, pag. 173. 29) TURPIN, Ber. 21, pag. 2490. 30) HUBATKA, Ann. Chem. 47, pag. 153. 31) WERTHHEIM, Ann. Chem. 52, pag. 52. 32) PLESS, Ann. Chem. 58, pag. 36. 33) VOLLRATH, Jahresber. 1871, pag. 408. 34) BUSSY, Ann. Chem. 34, pag. 223. 35) WILL u. KOERNER, Ann.

theilweise in Senföle umwandeln; so geht Methylrhodanid bei längerem Erhitzen auf 180—185° z. Thl. in Methylsenföl (6), Allylrhodanid beim Kochen, langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur in Allylsenföl über.

Die Senföle sind stechend riechende, unzersetzt siedende Flüssigkeiten, die auf der Haut Blasen ziehen; sie sind in Wasser wenig oder nicht löslich.

Darstellung: Man behandelt primäre (8) Alkoholbasen mit Schwefelkohlenstoff und, alkohol- oder wasserfreiem, im Kältegemisch stehendem Aether (3), dunstet zur Trockne ein, giebt darauf auf 2 Mol. Base 1 Mol. Sublimat [durch überschüssiges Sublimat wird die Ausbeute stark beeinträchtigt (7)] hinzu und destillirt. Der Mechanismus der Reaction wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

I $2C_2H_5 \cdot NH_2 + CS_2 = NH(C_2H_5)CS \cdot S \cdot NH_3(C_2H_5)$

II. $2NH(C_2H_5) \cdot CS \cdot S \cdot N(C_2H_5)H_3 + HgCl_2 = 2N(C_2H_5)H_3Cl + [NH(C_2H_5) \cdot CS \cdot S]_2Hg$,

III. $[NH(C_2H_5)CS_2]_2Hg = 2C_2H_5NCS + HgS + H_2S$.

2. Bequemer erhält man die Senföle durch Versetzen von alkoholischen Lösungen von alkylirten Dithiocarbaminsäuresalzen der Alkylamine mit Jod. Die Ausbeute an Senföl entspricht ziemlich genau folgender Gleichung:

$$5NH(C_2H_5) \cdot CS_2 \cdot N(C_2H_5)H_3 + 6J = 2C_2H_5 \cdot N \cdot CS + 2CS_2 + 6N(C_2H_5)H_3 \cdot HJ + CS(NH \cdot C_2H_5)_2 + 3S \ (3).$$

Durch oxydirende Agentien wird der Schwefel der Senföle quantitativ in Schwefelsäure übergeführt (Methode zur quant. Best. der Senföle), während das Alkoholradical als Alkylamin austritt, z. B.

$$C_2H_5NCS + O_4 + 2H_2O = H_2SO_4 + CO_2 + C_2H_5NH_2.$$

Zink und Salzsäure wirken nach folgenden Gleichungen ein: $C_2H_5 \cdot N:CS + 2H_2 = C_2H_5NH_2 + HCSH$ (Thioformaldehyd) und $C_2H_5 \cdot N:CS + 3H_2 = C_2H_5NH(CH_3) + H_2S$.

Concentrirte Schwefelsäure bewirkt unter heftiger Reaction Spaltung in Alkylamin und Kohlenoxysulfid, z. B. $C_2H_5N:CS + H_2O = C_2H_5NH_2 + COS$; in demselben Sinne wirkt concentrirte Salzsäure bei 100°, doch tritt in Folge secundärer Reaction zwischen Kohlenoxysulfid und Wasser Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd auf, z. B.

I. $C_2H_5NCS + 2H_2O = C_2H_5NH_2 + COS + H_2O$; II. $COS + H_2O = H_2S + CO_2$.

Die Senföle verbinden sich im Einschmelzrohr bei 110° mit Alkoholen zu Alkylthiocarbaminsäureestern: $C_2H_5NCS + C_2H_5OH = NH(C_2H_5) \cdot CS \cdot OC_2H_5$ und mit Mercaptanen zu Alkyldithiocarbaminsäureestern, z. B. $C_2H_5NCS + C_2H_5SH = NH(C_2H_5)CS \cdot SC_2H_5$ (9); sie verbinden sich ferner mit Schwefel-

Chem. 125, pag. 257. 36) E. SCHMIDT, Ber. 10, pag. 187. 37) WERTHEIM, Ann. Chem. 55, pag. 297. 38) ZININ, Ann. Chem. 95, pag. 128. 39) BERTHELOT u. LUCA, Ann. Chem. 97, pag. 126. 40) BILLETER, Ber. 8, pag. 464. 41) GERLICH, Ann. Chem. 178, pag. 89. 42) O. FÖRSTER, Landwirthsch. Versuchsst. 35, pag. 209; Zeitschr. anal. Chem. 30, pag. 647. 43) SCHLICHT, Zeitschr. anal. Chem. 1892, pag. 661. 44) DIRCKS, Landw. Versuchsst. 28, pag. 179 und Zeitschr. anal. Chem. 22, pag. 461. 45) KOPP, Ann. Chem. 98, pag. 375. 46) R. SCHIFF, Ber. 14 pag. 2767. 47) KAHLBAUM, Siedetemp. u. Druck, pag. 89. 48) OESER, Ann. Chem. 134, pag. 8. 49) BULK, Ann. Chem. 139, pag. 63. 50) HENRY, Bull. soc. chim. 7, pag. 87. 51) GRABOWSKI, Ann. Chem. 138, pag. 173. 52) WILL u. KÖRNER, Ann. Chem. 125, pag. 267. 53) BÖHLER, Ann. Chem. 154, pag. 59. 54) SCHIFF, Ber. 9, pag. 571. 55) R. SCHIFF, Ber 10, pag. 1191. 56) HENRY, Ber. 5, pag. 188. 57) HOFMANN, Ber. 7, pag. 516. 58) HOFMANN, Ber. 12, pag. 991. 59) R. SCHIFF, Ber. 11, pag. 833. 60) HOFMANN, Ber. 15, pag. 986. 61) SCHIFF, Ber. 19, pag. 568. 62) BAMBERGER, Ber. 14, pag. 2642. 63) cf. KLAUS u. VÖLTZKOW, Ber. 14, pag. 445; CAIN u. COHEN, Chem. Soc. 1891, pag. 327; WERNER, Chem. Soc. 1891, Bd. I, pag. 396 u. 544. 64) HOFMANN, Ber. 12, pag. 1127; 13, pag. 18. 65) PINNER, Ber. 14, pag. 1083. 66) PROSKAUER u. SELL, Ber. 9, pag. 1266. 67) MAGATTI, Ber. 11, pag. 2267. 68) PINNER,

wasserstoff; dann mit Ammoniak, Alkoholbasen, Triäthylphosphin etc. zu substituirten Thioharnstoffen.

Hydroxylamin addirt sich an die Senföle unter Bildung hydroxylirter, substituirter Thioharnstoffe, die dann ihrerseits unter Abscheidung von Schwefel in Wasser und substituirte Cyanamide zerfallen (10, 12).

Durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd werden sie in Cyanate übergeführt (11).

Auch mit Alkalidisulfiten scheinen sich die Senföle zu verbinden.

Methylsenföl, $CH_3 \cdot N:CS$, bildet stechend nach Meerrettig riechende Krystalle vom Schmp. 34° und dem Siedep. 119° (2). Verbrennungswärme pro Mol. (Dampf) bei 18° = 392060 Cal. (13). Geht durch Erhitzen mit Kaliumacetat in die polymere Verbindung $(CH_3)_3 \cdot (N:CS)_3$ über (14). Verbindet sich mit β-Br-Propylamin zu n-Methylpropylen-ψ-thioharnstoff, $C_5H_{10}N_2S$, und einem Additionsprodukt von diesem und Methylsenföl, $C_7H_{13}N_3S_2$ [Schmp. 64° (19)].

Aethylsenföl, $C_2H_5 \cdot N:CS$, entsteht in sehr kleiner Menge, neben Aethylrhodanid und einer grossen Quantität eines rothen Salzes, beim Erhitzen von Quecksilberrhodanid mit Aethyljodid auf 180° (15); ferner durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Aethylcarbimid (16). — Es ist ein stechend riechendes, zu Thränen reizendes Oel vom Siedep. 134°, das auf der Haut einen brennenden Schmerz erzeugt (17); spec. Gew. bei 0° = 1·0192; bei 22° = 0·9972°; bei 133·2° = 0·8763 (18). Leitet man in seine absolut ätherische Lösung Chlor, so scheidet sich ein wenig beständiges Pulver, $C_6H_{10}N_2S_2Cl_2$ (?) ab, dem Natronlauge alles Chlor entzieht unter Rücklassung von

Aethylsenföloxyd, $C_6H_{10}N_2S_2O = \begin{matrix} N(C_2H_5) \cdot CS \\ N(C_2H_5) \cdot CS \end{matrix} \!\!>\! O$ (?), das aus Alkohol in centimeterlangen, sechsseitigen Tafeln und Säulen vom Schmp. 42° krystallisirt; fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Scheidet aus Schwefelammonium sofort Schwefel aus, ohne aber dabei Aethylharnstoff zu bilden.

Mit Aldehydammoniak (2 Mol.) vereinigt sich (1 Mol.) Aethylsenföl in alkoholischer Lösung bei 100° nach der Gleichung: $2C_2H_5NCS + 4C_2H_4ONH_3 = C_{14}H_{31}N_5S_2O_2 + NH_3 + 2H_2O$. Die Verbindung $C_{14}H_{31}N_5S_2O_2$ bildet silberglänzende Nadeln vom Schmp. 118—119°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Wasser; beim Erwärmen mit verdünnten Säuren zerfällt sie in Aldehyd, Ammoniak, Aethylamin u. s. w.

Ber. 22, pag. 1609. 69) E. Fischer, Ber. 22, pag. 1935. 70) F. Tiemann, Ber. 22, pag. 1939. 71) Pawlewski, Ber. 22, pag. 2200. 72) Sell u. Zierold, Ber. 7, pag. 1228. 73) Helmers, Ber. 20, pag. 786. 74) P. Meyer, Ber. 13, pag. 14. 75) Losanitsch, Ber. 5, pag. 156. 76) Beilstein u. Kurbatow, Ann. Chem. 176, pag. 51. 77) Weith u. Landolt, Ber. 8, pag. 716. 78) Steudemann, Ber. 16, pag. 549 u. 2331. 79) Stolte, Ber. 19, pag. 2350. 80) Girard, Ber. 6, pag. 445. 81) Mainzer, Ber. 16, pag. 2017. 82) Völtzkow, Ber. 13, pag. 1579. 83) Liebermann u. Natanson, Ann. Chem. 207, pag. 160. 84) Hofmann, Ber. 1, pag. 201. 85) Salkowski, Ber. 22, pag. 2143. 86) Hofmann, Ber. 20, pag. 1796. 87) Hofmann, Ber. 13, pag. 11. 88) Pauksch, Ber. 17, pag. 2802. 89) Neubert, Ber. 19, pag. 1824. 90) Hofmann, Ber. 9, pag. 1295. 91) Brömme, Ber. 21, pag. 2702. 92) Francksen, Ber. 17, pag. 1223. 93) Eisenberg, Ber. 15, pag. 1012. 94) Pahl, Ber. 17, pag. 1235. 95) Pahl, Ber. 17, pag. 1243. 96) Hofmann, Ber. 17, pag. 1915. 97) Raab, Ber. 10, pag. 53. 98) Effront, Ber. 17, pag. 2336. 99) Hofmann, Ber. 18, pag. 1827. 100) Billeter u. Steiner, Ber. 20, pag. 228. 101) Billeter u. Steiner, Ber. 18, pag. 3392; cf. Lussy, Ber. 8, pag. 669. 102) Jacobsen u. Frankenbacher, Ber. 24, pag. 1405. 103) Markwald, Neumark u. Stelzner, Ber. 24, pag. 3280.

n-Propylsenföl, n·C_3H_7·N:CS, ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, etwas leichter als Wasser und nur wenig darin löslich; spec. Gew. $d\frac{0}{0} = 0\cdot9909$; $d\frac{99\cdot4}{0} = 0\cdot89237$; $d\frac{99\cdot4}{99\cdot4} = 0\cdot9304$. Siedep. unter 743 Millim. Druck 152·7°. Bleibt bei —15° völlig dünnflüssig. Mischbar mit Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Benzol, Petroläther (20).

Isopropylsenföl, i·C_3H_7·N:CS, ist eine stechend riechende Flüssigkeit vom Siedep. 137—137·5° (21).

n-Butylsenföl, C_4H_9·N:CS, siedet bei 167° (22).

Isobutylsenföl, C_4H_9·N:CS, ist eine Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·9638 bei 14° und dem Siedep. 162° (22, 23).

Sekundärbutylsenföl, $(C_2H_5\cdot CH_3)CH$·N:CS, findet sich im ätherischen Oele des Krautes von *Cochlearia officinalis* (24) und kann aus dem Butylamin, $C_4H_9NH_2$, des secundären Butylalkohols (22) dargestellt werden. — Es ist eine bei 159·5° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·944 bei 12°.

Tertiärbutylsenföl, $(CH_3)_3C$·N:CS, erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei + 10·5°; es siedet unter 770·3 Millim. Druck bei 140°. Spec. Gew. ist = 0·9187 bei 10°; = 0·9003 bei 34°. Es riecht angenehm aromatisch (25).

Isoamylsenföl, C_5H_{11}·N:CS, ist eine Flüssigkeit vom Siedep. 183—184° (2) und dem spec. Gew. 0·9575 bei 0°; 0·9419 bei 17°; 0·7875 bei 182° (18).

Tertiäramylsenföl, $(CH_3)_2\cdot C(C_2H_5)$·N:CS, ist ein aromatisch riechendes Oel vom Siedep. 166° unter 770 Millim. Druck (25).

n-Hexylsenföl, C_6H_{13}·N:CS, wird durch Destillation von n-hexyldithiocarbaminsaurem Kupfer mit Wasserdämpfen als nach Rettig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 212° gewonnen (26).

Sekundärhexylsenföl, C_6H_{13}·N:CS, entsteht aus secundärem Hexyljodid als bei 197—198° siedendes Oel vom spec. Gew. 0·9235 (27).

Sekundäroktylsenföl, C_8H_{17}·N:CS, siedet bei 232—232·5° (28).

Septdecylsenföl, $C_{17}H_{35}$·N:CS, entsteht beim Erwärmen von Septdecylamin mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoff-Entwicklung. — Schmp. 32°; nicht ohne Zersetzung destillirbar; ohne specifischen Geruch. Leicht löslich in Alkohol und Aether (29).

Allylsenföl, C_3H_5·N:CS, findet sich als Glucosid (myronsaures Kalium) im Samen von *Sinapis nigra* und *juncea*, in Meerettig (30), in *Alliaria off.* (31), in *Thlaspis arvense* (32), und in der Wurzel von *Reseda odorata* (33).

Das Allylsenföl entsteht beim Anrühren von Senfpulver (s. o.) mit Wasser durch Einwirkung des Fermentes Myrosin auf das myrosinsaure Kalium nach der Gleichung: $C_{10}H_{18}NS_2O_{10}K = C_3H_5\cdot N{:}CS + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4$; wird diese Umsetzung bei 0° vorgenommen, so entsteht neben dem Senföl das isomere Allylrhodanid (34, 35, 36).

Es entsteht ferner beim Behandeln von Knoblauchöl (Allylsulfid) mit Rhodankalium (37); bei der Destillation von Allyljodid mit Rhodankalium (38, 39), wo bei sich in erster Phase Allylrhodanid bildet, welches bei der Destillation sich zu Senföl umsetzt (40, 41); sowie nach den allgemeinen synthetischen Methoden.

Darstellung. Man weicht den durch Pressen von fettem Oel befreiten Samen des schwarzen Senfes mit 3—6 Thln. Wasser ein, giebt den wässrigen Auszug von weissem Senfsamen hinzu (um den Gehalt von Myrosin zu erhöhen), lässt 24 Stunden stehen und destillirt das Senföl ab. Aus 100 Thln. Senfsamen erhält man ca. 0·7 Thle. Senföl.

Zur Bestimmung des Senföls in Cruciferensamen bezw. Oelkuchen werden 25 Grm. der-

selben in gepulvertem Zustande langsam mit Wasserdämpfen behandelt, bis das Destillat 200 Cbcm. beträgt; dasselbe kommt sogleich mit 50 Cbcm. alkoholischen Ammoniaks in Berührung, wodurch das Senföl in Thiosinamin übergeführt wird. Man lässt 12 Stunden stehen und zersetzt dann das Thiosinamin in der Hitze durch frisch gefälltes Quecksilberoxyd. Das entstehende Quecksilbersulfid wird mit Hilfe einer 4proc. Cyankaliumlösung von unverbrauchtem Oxyd befreit, mit Wasser gewaschen, bei 100—110° getrocknet und gewogen. Das Gewicht des Niederschlages mit 0·4266 multiplicirt ergiebt das Gewicht des vorhandenen Senföls (42).

Nach SCHLICHT (43) fallen diese Bestimmungen zu niedrig aus. Er schlägt folgendes Verfahren vor, welches gute Resultate giebt und natürlich auch in derselben Weise auf Oelkuchen, Futtermittel angewendet werden kann:

Eine abgewogene Menge Senföl wird mit einem bedeutenden Ueberschuss Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (auf 1 Thl. Senföl ca. 20 Thle. $KMnO_4$ und 5 Thle. KOH) durchgeschüttelt und unter wiederholtem Umschütteln bis fast zum Sieden erhitzt; es entweicht Ammoniak. Der Ueberschuss des Permanganats wird durch Alkohol zerstört; nach völligem Erkalten wird auf 500 oder 100 Cbcm. aufgefüllt, kräftig umgeschüttelt und durch ein grosses Faltenfilter filtrirt. Von dem Filtrat nimmt man ein bestimmtes Volum ab, säuert mit Salzsäure schwach an und versetzt mit Jod in Jodkalium so lange, bis nach längerem Rühren auch beim Erwärmen eine schwach-gelbe Farbe bleibt. Der Jodzusatz hat den Zweck, durch bei der Einwirkung des Permanganats auf den Alkohol entstandenen Aldehyd reducirte Schwefelsäure wieder zu oxydiren und gleichzeitig das Aldehyd unschädlich zu machen. Man bestimmt dann die Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise als Bariumsulfat, dessen Gewicht mit 0·42492 multiplicirt die Menge der in dem abgemessenen Theil des Filtrats enthaltene Menge Senföl angiebt (s. a. 44).

Das Allylsenföl ist eine Flüssigkeit vom Siedep. 150·7° (corr.) und dem spec. Gew. 1·0282 bei 0°; 1·0173 bei 10·1° (45); 0·8740 bei 150° (H_2O von 4°) (46); bei vermindertem Druck liegt der Siedep. bei 12 Millim. Druck bei 44·5° bei 22·44 Millim. Druck bei 55·8; bei 29 Millim. Druck bei 61·1°; bei 37·4 Millim Druck bei 66·3°; bei 93·2 Millim. Druck bei 85·2°; und schliesslich bei 760 Millim. Druck bei 148·2° (47). Die Verbrennungswärme pro Mol. (Dampf) wurde bei 18° zu 675360 Cal. gefunden (13).

Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; bei längerer Berührung mit Wasser geht es unter Schwefelabscheidung in Allylcyanid über; beim Erhitzen mit Schwefelkalium im Rohr setzt es sich in Rhodankalium und Allylsulfid um.

Zink und Salzsäure erzeugen Allylamin, Schwefelwasserstoff und Thioformaldehyd (2). Beim Erhitzen mit Kupfer oder Silber auf 100—140° entsteht Isocyanallyl(?) (49).

Es verbindet sich mit Brom- und Jodwasserstoff, nicht mit Chlorwasserstoff (50).

Alkoholisches Kali, ebenso Alkohol bei 100°, erzeugt Allylthiocarbaminsäureäthylester.

Verdünnte Salzsäure spaltet bei 200° in Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Allylamin (2).

Mit β-Brompropylamin entsteht n-Allylpropylen-ψ-thioharnstoff und eine in glänzenden Prismen vom Schmp. 52° krystallisirende Doppelverbindung dieses Harnstoffs mit Allylsenföl, $C_{11}C_{17}N_3S_2 = C_7H_{12}N_2S, C_4H_5NS$ (19).

In Wasser suspendirtes Bleioxyd führt Senföl in Diallylharnstoff über.

Zinkäthyl wirkt ebenfalls ein (51).

Versetzt man eine Lösung von myronsaurem Kalium mit Silbernitrat, so erhält man Senfölsilbersulfat, $Ag_2SO_4, C_3H_5\cdot N:CS$ (52), als weissen, käsigen, in Wasser unlöslichen, am Lichte sich schwärzenden Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser in Schwefelsilber, Silbersulfat, Senföl und Allylcyanid(?)

zerfällt. Salzsäure fällt Chlorsilber, scheidet aber kein Senföl ab. Quecksilber verdrängt das Silber und bildet wahrscheinlich ein analoges Quecksilbersalz. Schwefelwasserstoff zerlegt in Allylcyanid, Schwefelsilber, Schwefel und Schwefelsäure.

Kocht man Allylsenföl mit einer concentrirten Lösung von Kaliumdisulfit, so erhält man das Kaliumsalz der Senfölsulfonsäure, $NH(C_3H_5)\cdot CS\cdot SO_3H$, das aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Silber- und Bleisalz der Säure sind sehr unbeständig (53).

Erwärmt man 1 Mol. Allylsenföl in Alkohol mit 2 Mol. Aldehydammoniak auf 100° im Rohr, so erhält man die Verbindung $C_{16}H_{31}N_5S_2O_2$ (54) in Nadeln vom Schmp. 107—108°; dieselbe ist in Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig löslich; sie bildet mit Chlorwasserstoff ein unbeständiges Additionsprodukt; zerfällt beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien unter Abscheidung von Ammoniak, Allylamin und Aldehyd; beim Erhitzen mit Wasser entstehen Ammoniak, Aldehyd und Thiosinamin, $NH_2\cdot CS\cdot NH(C_3H_5)$.

Furfuramidsenföl, $C_{15}H_{12}N_2O_3\cdot C_3H_5\cdot N:CS$, entsteht beim Erhitzen von äquivalenten Mengen Furfuramid und Allylsenföl mit Alkohol auf 100° (55). Es bildet Nadeln, die bei 118° schmelzen und sich bei 135° zersetzen; ist unlöslich in Wasser, wenig in Aether, leichter in Alkohol.

α-Chlorallylsenföl, $C_3H_4Cl\cdot N:CS$, entsteht aus α-Epidichlorhydrin, $C_3H_4Cl_2$ und alkoholischem Rhodankalium (56). — Es ist eine stechend riechende Flüssigkeit vom Siedep. 185° und dem spec. Gew. 1·27 bei 12°.

Bromallylsenföl, $C_3H_4Br\cdot N:CS$, aus Epidibromhydrin und alkoholischem Rhodankalium ist ein gegen 200° siedendes Oel (56).

Crotonylsenföl, $C_4H_7\cdot N:CS$, aus Crotonylamin, $C_4N_7NH_2$, siedet bei 179° (57).

Angelylsenföl, $C_5H_9\cdot N:CS$, aus Angelylamin, $C_5H_9NH_2$, siedet bei 190° (8, 58).

Oenanthylensenföl, $C_7N_{14}\cdot(N:CS)_2$, entsteht beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Oenanthodithiureïd (aus Oenanthol und Thioharnstoff) mit überschüssiger Salzsäure (59). — Es ist ein dickes, widrig riechendes Oel, das durch Ammoniak in Oenanthodithiureïd zurückverwandelt wird.

Phenylsenföl, Thiocarbanil, $C_6H_5\cdot N:CS$, entsteht ausser nach den allgemeinen Methoden durch Einwirkung von Jod auf Thiocarbanilid in Alkohol (2, 3).

Darstellung. 1 Thl. Thiocarbanilid wird mit 2—3 Thln. Phosphorsäure vom spec. Gew. 1·7 (oder mit concentrirter Salzsäure) ½ Stunde ca. gekocht, bis das Schäumen aufhört (60).

Es ist eine Flüssigkeit vom charakteristischen Geruch der Senföle. Siedepunkt 222°; 219·8° (61); unter 11·92 Millim. Druck 95°; unter 32·08 Millim. Druck 117·1°; unter 37·3 Millim. Druck 121°; unter 63 Millim. Druck 131·8°; und unter Normaldruck 218·5° (47). Das spec. Gew. beträgt bei 15·5° 1·135; bei 220° (H_2O von 4°) 0·9398 (61).

Es zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Thiocarbanilid (62); beim Erhitzen mit Eisessig auf 130° im Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Diacetanilid (60, 63); wird mit 10 % Wasser enthaltender Essigsäure auf 130—140° erhitzt, so entsteht neben Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd Diphenylharnstoff, bei 160—170° aus dem letzteren Acetanilid, Kohlendioxyd und Wasser. Aehnlich wirkt Propionsäure und Ameisensäure (63);

beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 100° im Einschmelzrohr entstehen Isocyanphenylchlorid, das Thioanhydroderivat, $C_6H_4<^{N}_{S}>CCl$, Phosphortrichlorid und Phosphorsulfochlorid (64).

Leitet man Chlorwasserstoff in die absolut alkoholische Lösung des Senföles, so wird daraus Anilin abgespalten (65).

Schwefelwasserstoff erzeugt schon bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelkohlenstoff und Thiocarbanilid (66).

Kupferpulver entzieht dem Senföl bei 200° den Schwefel unter Bildung von Benzonitril.

Beim Erhitzen mit Schwefel auf 250—260° entsteht Thiocarbamidothiophenol (102); mit Azobenzol auf 260—270° wird Carbanilamidothiophenol, $C_6H_4<^{N}_{S}>C \cdot NH \cdot C_6H_5$, gebildet (102).

Es verbindet sich mit Schwefeltrioxyd zu $C_6H_4<^{NH \cdot C:S}_{SO_2 \cdot O}$ (67); ein diesem isomerer Körper wird durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenylsenföl erhalten; daneben bildet sich eine Verbindung $C_{14}H_{10}N_2S_3$ (71, 66); mit Ammoniak und Basen vereinigt sich das Senföl zu substituirten Thioharnstoffen; mit Amidosäuren der Fettreihe beim Zusammenschmelzen zu Anhydriden von Thiocarbamidsäuren (Unterschied von den Senfölen der Fettreihe), z. B.

$$C_6H_5 \cdot N:CS + NH_2 \cdot CH_2CO_2H = C_6H_5 \cdot \overline{N \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO} + H_2O;$$

mit Amidobenzoësäure zu Phenylthiocarbamidobenzoësäure; mit Amidophenylmercaptan zu $C_6H_4<^{N}_{S}>CNHC_6H_5$ (86, 87).

Mit Benzamidin bildet Phenylsenföl Benzamidinthioharnstoff,

$$C_6H_5 \cdot C<^{NH}_{NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5}$$

(68); mit Hydroxylamin bei starker Abkühlung farblose Krystalle von Phenyloxysulfoharnstoff, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2O$ (Schmp. 108°) (69, 70); mit Alanin entsteht Phenylmethylthiohydantoïnsäure (103).

Alkoholisches Kali erzeugt Thiocarbanilid und dann Carbanilid.

Leitet man überschüssiges Chlor in eine Chloroformlösung von Phenylsenföl, so geht dasselbe in Isocyanphenylchlorid, $C_6H_5NCCl_2$, neben wenig p-Chlorisocyanphenylchlorid, $C_6H_4ClNCCl_2$, über (72). Ist jedoch das Senföl im Ueberschuss vorhanden, so erhält man das unbeständige

Phenylsenfölchlorid, $(C_6H_5NCS)_2Cl_2$, als weissen voluminösen Niederschlag (73), der nach kurzem Trocknen zwischen 150—160° unter Zersetzung schmilzt; Wasser und Alkohol führen das Chlorid in der Wärme in ein Oxysenföl, $C_{14}H_{10}N_2S_2O$, über, das in schönen, gelben Nadeln vom Schmp. 118° krystallisirt.

Auch Brom addirt sich leicht zu in Eisessig gelöstem Phenylsenföl, und zwar entsteht zunächst eine rothe Verbindung, $C_6H_5NCSBr_2$, die schon beim Liegen an der Luft Brom abgiebt, und — schneller beim Erwärmen auf 100° — in einen gelben, in glänzenden Blättchen krystallisirenden Körper, C_6H_5NCSBr resp. $(C_6H_5NCS)_2Br_2$, vom Zersetzungspunkt 190° übergeht, der beständiger ist als die entsprechende Chlorverbindung, sich in seinen Reactionen aber wie diese verhält (73).

Lässt man Brom auf eine Chloroformlösung von Phenylsenföl wirken, so

entsteht das Bromid $C_{14}H_{10}N_2S_3Br_2 = \begin{matrix} C_6H_5NC\searrow-SBr \\ S \\ C_6H_5NC\nearrow-SBr \end{matrix}$ (66), als tief orangerothe, krystallinische, in Chloroform sehr schwer lösliche Masse, die von Wasser, Alkohol und Essigsäure rasch zersetzt wird; beim Kochen mit Wasser entsteht die Base C_6H_5NO (lange Nadeln vom Schmp. 156°), die auch durch Einwirkung von siedendem Alkohol und Essigsäure auf das Bromid neben einem in gelben Nadeln vom Schmp. 152° krystallisirenden Körper $C_{14}H_{10}N_2S_3$ gebildet wird.

o-Chlorphenylsenföl, $C_6H_4Cl \cdot N:CS$, bildet Krystalle. Schmp. 44 bis 45°; Siedep. 249—250° (74).

m-Chlorphenylsenföl, $C_6H_4Cl \cdot N:CS$, ist eine bei 249—50° siedende Flüssigkeit (74).

p-Chlorphenylsenföl, $C_6H_4Cl \cdot N:CS$, entsteht beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Dichlorphenylthioharnstoff mit Jod (75). — Es bildet lange Nadeln, die bei 45—47° (76); 44·5° (74) schmelzen und bei 249—50° destilliren. Zerfällt beim Erhitzen mit Säuren in p-Chloranilin, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff (64).

p-Bromphenylsenföl, $C_6H_4Br \cdot N:CS$, wird durch Erhitzen von p-Dibromdiphenylthioharnstoff mit concentrirter Salzsäure auf 150—160° dargestellt. Es bildet Krystalle vom Schmp. 60—61° (77).

p-Jodphenylsenföl, $C_6H_4J \cdot N:CS$, aus p-Dijoddiphenylthioharnstoff in Alkohol und Jod, stellt Krystalle vom Schmp. 65° dar (75).

m-Nitrophenylsenföl, $C_6H_4(NO_2)N:CS$, wird beim Kochen von m-Nitrodiphenylthioharnstoff mit Eisessig erhalten. — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmp. 60·5. Siedepunkt unter partieller Zersetzung 275—80°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Eisessig. Riecht in der Wärme stechend. Verbindet sich mit Basen und Alkoholen. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° entsteht Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Dinitrodiphenylthioharnstoff; beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung glatt m-Nitranilin (78).

Phenylselensenföl, C_6H_5NCSe, entsteht durch Einwirkung von Selennatrium auf Isocyanphenylchlorid, $C_6H_5NCCl_2 + Na_2Se = 2NaCl + C_6H_5NCSe$ (79). — Es ist ein schwach gelbroth gefärbtes Oel von schwachem Geruch, unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether; schwerer als Wasser; nicht unzersetzt destillirbar.

o-Tolylsenföl, C_7H_7NCS, entsteht beim Kochen von Ditolylthioharnstoff mit rauchender Salzsäure (80) oder Phosphorsäure (60, 81). — Es ist eine bei 239° siedende Flüssigkeit; mit Chloressigsäure und etwas Alkohol auf 150° erhitzt, bildet sie o-Tolylsenfölglykolid, $C_7H_7N \cdot C \begin{matrix} \nearrow S \cdot CH_2 \\ \searrow O \cdot CO \end{matrix}$. Nadeln vom Schmp. 120° (82).

m-Tolylsenföl, C_7H_7NCS, wird durch Kochen von Di-m-Tolylthioharnstoff mit rauchender Salzsäure als unter 732·2 Millim. Druck bei 244° siedende Flüssigkeit gewonnen, die specifisch schwerer als Wasser ist. Kupferpulver entzieht ihm bei 200—230° den Schwefel und erzeugt m-Toluylsäurenitril (77).

p-Tolylsenföl, C_7H_7NCS (2, 60, 83), bildet lange Nadeln (aus Aether) vom Schmp. 26° und dem Siedep. 237°; mit Chloressigsäure entsteht bei 150° p-Tolylsenfölglycolid, $C_{10}H_9NSO_2$, in kleinen Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 162° (82); beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 130° erhält man

p-Tolylthiourethan, $C_7H_7N \cdot C(SH) \cdot OC_2H_5$ (83). Es giebt ein unbeständiges Chloradditionsprodukt, das mit verdünntem Alkohol unter Austausch des Chlors mit Sauerstoff in Tolylsenföloxyd, $C_{16}H_{14}N_2S_2O$ — Nadeln vom Schmelzpunkt 139° — übergeht (73).

o-Nitro-p-tolylsenföl, $\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix}\!\!>\!C_6H_3 \cdot N:CS$, wird beim Kochen von Phenyl-o-Nitro-p-Tolylthioharnstoff mit Essigsäureanhydrid in Krystallen erhalten (78).

Benzylsenföl, $C_6H_5CH_2 \cdot N:CS$, entsteht aus Benzylamin, Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid. — Es ist eine nach Brunnenkresse riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom Siedep. 243°. Schwerer als Wasser (84).

p-Oxybenzylsenföl, $C_6H_4(\overset{1}{O}H)(CH_2\overset{4}{N}CS)$, entsteht wie das vorige aus p-Oxybenzylamin; es ist ein Oel von brennendem Geschmack, dessen stechender Geruch erst beim Erwärmen auftritt; kalt riecht es schwach anisartig. Es zieht auf der Haut Blasen, doch viel langsamer als Allylsenföl. Unlöslich in Wasser kaum flüchtig mit Wasserdämpfen; löslich in verdünnten Alkalien (85).

Anisylsenföl, $C_6H_4(OCH_3)NCS$, wird erhalten durch Destillation des aus Anisidin und Schwefelkohlenstoff darzustellenden Harnstoffs, $CS\!<\!\begin{matrix}NHC_6H_4(OCH_3)\\NHC_6H_4(OCH_3)\end{matrix}$, es bildet ein bei 264—266° siedendes Oel (86).

Thioanisylsenföl, $C_6H_4(SCH_3)NCS$, entsteht bei der raschen Destillation von Dithioanisylthioharnstoff als bei ca. 270° siedende Flüssigkeit (86).

o-Aethylphenylsenföl, $CS \cdot N:C_6H_4C_2H_5$, wird durch Kochen von o-Diphenäthylthioharnstoff mit Phosphorsäure dargestellt. Es ist eine zwischen 240 bis 245° nicht unzersetzt destillirende Flüssigkeit (88).

p-Aethylphenylsenföl, $CSN:C_6H_4C_2H_5$, entsteht, wenn man 1 Thl. p-Diphenäthylthioharnstoff 4 Minuten lang mit $2\frac{1}{2}$ Thln. Phosphorsäure (mit 62 bis 63 % P_2O_5) kocht, dann Salzsäure hinzufügt und destillirt. — Oel vom Siedepunkt 255·5—256° (81).

ω-Phenyläthylsenföl, C_8H_9NCS, aus ω-Phenyläthylamin, Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid, ist ein dickflüssiges, hellgelbes Oel (89).

Xylylsenföl, $CSNC_8H_9$, aus asymm. m-Xylidin, $\overset{1}{C}H_3\ \overset{3}{C}H_3 \cdot \overset{4}{N}H_2 \cdot C_6H_3$, und Schwefelkohlenstoff und Behandeln des so erhaltenen Dixylylthioharnstoffs mit Phosphorsäure, bildet Krystalle (90).

m-Xylylsenföl, $CS:N \cdot C_8H_9$, wird erhalten aus m-Xylylamin, $CH_3C_6H_4CH_2NH_2$, Schwefelkohlenstoff und Sublimat; sowie durch Kochen von m-Dixylylthioharnstoff mit Phosphorsäure. — Es ist ein Oel (91).

Phenpropylsenföl, $CS:N \cdot C_6H_4C_3H_7$, wird bei der Destillation von 1 Thl. Diphenpropylthioharnstoff (aus p-Amidopropylbenzol) mit 3 Thln. syrupförmiger Phosphorsäure erhalten. — Es stellt eine bei 263° siedende Flüssigkeit dar, die in Alkohol und Aether leicht löslich ist (92).

Mesitylsenföl, $CS:N \cdot C_9H_{11}$, entsteht beim Erhitzen von Mesidin mit 2 Thln. Schwefelkohlenstoff, Alkohol und etwas Kali. — Es bildet lange Nadeln vom Schmp. 64° (93).

Phenisobutylsenföl, $CS:N \cdot C_6H_4C_4H_9$, entsteht bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von 1 Thl. Diphenylisobutylthioharnstoff mit 3 Thln. syrupförmiger Phosphorsäure (94), sowie beim Erhitzen von Carbodiphenisobutylimid, $C\!\begin{matrix}=NC_6H_4 \cdot C_4H_9\\=NC_6H_4 \cdot C_4H_9\end{matrix}$ mit Schwefelkohlenstoff auf 170° (95). Das Produkt wird nach Zusatz von Salz-

säure mit Wasserdampf abgetrieben. — Es bildet lange Nadeln, die bei 42° schmelzen und bei 277° destilliren.

Phentetramethylsenföl, $(CH_3)_4C_6H\cdot N:CS$, wird aus Amidotetramethylbenzol mittelst Schwefelkohlenstoff und Kali in Krystallen vom Schmp. 65° erhalten (96).

Cumylsenföl, $C_{10}H_{13}\cdot N:CS$, aus Cumylamin, Schwefelkohlenstoff und Sublimat, siedet nicht unzersetzt zwischen 245—270°. Riecht schwach (97).

Toluisobutylsenföl, $CS:N\cdot C_{11}H_{15}$, aus Ditoluisobutylthioharnstoff [aus (a)(m)-Isobutyl-o-Toluidin] und Phosphorsäure. — Lange Nadeln, die bei 46° schmelzen und unter beginnender Zersetzung bei 275—80° destilliren. Beim Erhitzen mit Kupferpulver entsteht das Nitril $C_{11}H_{15}CN$ (98).

Toluisobutylsenföl, $CS:N\cdot C_{11}H_{15}$, aus v-m-Isobutyl-o-Toluidin, $\overset{1}{C}H_3\cdot C_6H_3(C_4\overset{3}{H}_9)\cdot\overset{2}{N}H_2$, und Schwefelkohlenstoff und Kochen des so erhaltenen Thioharnstoffs mit Phosphorsäure, bildet Blätter vom Schmp. 44° und dem Siedep 267° (98).

Pentamethylphenylsenföl, $(CH_3)_5C\cdot N:CS$, entsteht neben dem entsprechenden Thioharnstoff beim Kochen von Amidopentamethylbenzol mit Schwefelkohlenstoff; es wird durch Wasserdampf abgetrieben. — Es bildet Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 86° (99).

α-Naphtylsenföl, $C_{10}H_7N:CS$, aus Dinaphtylthioharnstoff und Phosphorsäure, bildet lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 58°. Geht durch Schwefel bei 220—230° in Thiocarbamidothionaphtol über (102).

β-Naphtylsenföl, $C_{10}H_7N:CS$, bildet gelbliche Nadeln vom Schmp. 62 bis 63°. Geht beim Erhitzen mit Schwefel auf 220—230° in ein isomeres Thiocarbamidothionaphtol über (102).

o-Phenylensenföl, $C_6H_4(NCS)_2$ (100), wird durch Einwirkung von Thiocarbonylchlorid auf o-Phenylendiamin neben viel Phenylenthioharnstoff, von dem es durch überhitzten Wasserdampf abgetrieben wird, erhalten.

Die Einwirkung geht — bei dieser, wie den folgenden Verbindungen — gut von Statten, wenn die Ingredienzien in Chloroform gelöst zur Anwendung kommen; vortheilhafter ist es jedoch, das Diamin in Form des Chlorhydrats in verdünnter, wässriger Lösung anzuwenden.

m-Phenylensenföl, $C_6H_4(NCS)_2$, entsteht glatt aus m-Phenylendiamin und Thiocarbonylchlorid. Es bildet farblose Nadeln, die bei 53° (corr.) schmelzen und oberhalb 250° unter theilweiser Zersetzung sieden. Hat in der Kälte einen schwachen, nicht unangenehmen, in der Wärme einen an Phenylsenföl erinnernden Geruch (100). Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

p-Phenylensenföl, $C_6H_4(NCS)_2$, wird quantitativ aus p-Phenylendiamin und Thiocarbonylchlorid gewonnen. — Es bildet aus Eisessig mehrere Centimeter lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 130° (corr.). Weniger löslich als seine Isomeren.

o-Toluylensenföl, 1, 3, 4-$C_7H_6(NCS)_2$, aus m-p-Toluylendiamin und Thiocarbonylchlorid, stellt weisse Blättchen (aus Eisessig) vom Schmp. 42° (corr.) dar. Sehr löslich. Salzsäure erzeugt bei 200° Toluylen-Monothioharnstoff; ebenso wirkt alkoholisches Ammoniak (100).

m-Toluylensenföl, $C_7H_6(NCS)_2$, entsteht beim Kochen von Diphenyltoluylendithiodiharnstoff mit concentrirter Salzsäure (101), sowie aus m-Toluylendiamin und Thiocarbonylchlorid (100). — Lange Nadeln (aus Ligroïn) vom Schmp. 56°; siedet nicht unzersetzt gegen 300°. Verbindet sich mit Ammoniak zu Toluylendithiodiharnstoff und mit Anilin zu Diphenyltoluylendithiodiharnstoff.

AHRENS.

Silber.*) Geschichtliches. Später als das leicht kenntliche und leicht zu gewinnende Gold begann das Silber seinen hervorragenden Platz in der menschlichen Cultur einzunehmen. Das Silber wurde nicht wie das Gold an den Ufern der Bäche und Flüsse gefunden oder aus dem Flusssand durch einen einfachen Schlämmprocess gewonnen; es kommt nur in Gängen und Spalten des Gebirges vor, seine Gewinnung ist daher viel schwieriger als die des Goldes. Daher kommt es, dass, wie LEPSIUS (1) berichtet, auf alten ägyptischen Inschriften das Silber häufig an erster Stelle, vor dem Golde, als das werthvollere und seltnere Metall genannt wird. Immerhin reicht die Kenntniss des Silbers in sehr frühe Zeiten zurück. Es kommt in metallischem Zustand in der Natur vor und sein Glanz und seine Farbe, Eigenschaften, die durch Einwirkung der Luft und der Wärme nicht verändert werden, mussten leicht die Aufmerksamkeit auf sich ziehen.

Die ältesten Nachrichten über das Silber stammen aus China. Man weiss, dass zur Zeit der Dynastieen der Hin und der Schang (2400 bis 1200 Jahre vor der christlichen Zeitrechnung) drei Metalle als Austauschmittel benutzt wurden, das gelbe, weisse und rothe, d. h. Gold, Silber und Kupfer, und dass diese Metalle in dem Gebirge bei der Stadt Huei-Tschu gewonnen wurden, das Silber vermuthlich nur in gediegenem Zustande, nicht aus Erzen.

Die gleichzeitige Culturgeschichte Indiens berichtet nichts über den Gebrauch des Silbers. Dagegen ist Armenien ein uraltes Ausgangsland für Silber; auch in Mexiko und in Peru scheint das Silber seit den frühesten Zeiten bekannt gewesen zu sein. Im allgemeinen finden wir, dass mit dem Fortschreiten der Cultur von Osten nach Westen auch die Kenntnisse über das Silber sich verbreiten.

In der ältesten Zusammenstellung der Metalle im Alt-Indischen, in *Vajasaneyisainhitâ*, folgt auf Gold *(hiranya)* gleich das Erz *(ayas)* (2).

Später findet sich im Sanskrit eine grosse Anzahl von Bezeichnungen für Silber, die sich auf die Farbe und den Glanz des Metalles beziehen: *Lôharâdjaka*, metallglänzend; *târâ*, Stammwort für *stella*, Stern; *wimala*, ohne Flecken; *çûbhra*, rein; *roupia*, *radjaranga*, königliches Zinn; *khardjdjura*, der Comparativ von *karn*, weiss; *radjata* von *radj*, glänzen, *tschandralanschâ* bedeutet Metall des Mondes. Der »Silberglanz« des Mondes war ohne Zweifel die Ur-

*) 1) LEPSIUS, die Metalle in den ägyptischen Inschriften. Abhandl. der Akad. d. Wissensch. zu Berlin, 1871. 2) O. SCHRADER, Sprachvergleichung und Urgeschichte, Jena 1890, pag. 259. 3) O. SCHRADER, loc. cit., pag. 262. 4) V. HEHN, Culturpflanzen und Hausthiere, 5. Aufl., Berlin 1887, pag. 461, Anmerkung. 20. 5) STRABO, Bd. III, 151; Bd. VIII, IX. 6) PLINIUS, Hist. nat. Bd. III, 30; Bd. XXXIV, 158 u. a. 7) A. FRANTZ, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1880, pag. 173. 8) LENZ, die Mineralien der Alten. Anmerkung 103. 9) PLINIUS, Hist. nat. Bd. XXXIII, 95. 10) LANDERER, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1876, pag. 94. 11) K. B. HOFMANN, das Blei bei den Völkern des Alterthums, Berlin 1885 (Heft 472 von VIRCHOW-HOLTZENDORFF's gemeinwissenschaftl. Vorträgen). 12) PLINIUS, Hist. nat. Bd. XXXIII, 80. 13) BERTHELOT, Les origines de l'Alchimie, Paris 1885; BERTHELOT ET RUELLE, Collection des anciens alchimistes grecs, Paris 1886. 14) KUHLOW, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1876, pag. 288. 15) HÖFER, Histoire de la Chimie, Bd. II, pag. 63; Berg- und Hüttenm. Ztg. 1866, pag. 389. 16) DOMEYKO, Ann. des mines (7) 10, pag. 15. 17) MALAGUTI, ERDM. Journ. pr. Chem. 42, pag. 422. 18) FIELD, DINGL. pol. Journ. 143, pag. 397. 19) KERL, Metallurgische Hüttenkunde, 2. Aufl., Bd. IV; BALLING, Metallhüttenkunde, Berlin 1885, pag. 273; GRUNER, sur l'état actuel de la métallurgie du plomb; Ann. des mines, t. 13 (1868); ROSWAG, Métallurgie de l'argent 1890; Encyclopédie de FREMY, t. V.; ROSWAG, Désargentation des plombs argentifères; ibid. t. V. 20) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1874, pag. 34. 21) KARSTEN, KARSTEN's Archiv 2,

sache, dass viele Völker den Mond in Beziehung zum Silber gesetzt haben, und dass von den Alchemisten das Silber geradezu *Luna* und *Diana* genannt und mit dem Zeichen ☾ belegt wurde.

Das hebräische Wort für Silber, *khesef*, kommt von *khasaf*, weiss sein. Dies Wort wird in den Büchern des Moses wiederholt neben dem Golde erwähnt.

Ein Land, von dem aus die Bekanntschaft mit dem Silber sich nach vielen Richtungen hin verbreitet hat, ist Armenien. Armenisch heisst das Silber *artsath*, welches Wort wir im Lateinischen in *argentum* und den davon abstammenden romanischen Sprachen wiederfinden. Das griechische ἄργυρος von ἄργος, weiss, abstammend, hängt aber wohl mit dem Sanskrit *radj* zusammen (3).

Dunkel ist die Abstammung der Bezeichnungen für Silber in den indogermanischen Sprachen: Gothisch *silubr*, altsächsisch *silobar*, deutsch *silber*, holländisch *zilver*, englisch *silver*, isländisch *silfr*, dänisch *sölv*, schwedisch *silfor* sowie in den slavischen und den litthauischen Sprachen: altslavisch *sirebro*, russisch *seribro*, litthauisch *sidabras* u. s. w. Ich finde hierüber nur eine Conjectur von Victor Hehn (4), welcher den Ausdruck von der, von Homer erwähnten pontischen Stadt Ἀλύβη = Ἀλύβη = Σαλύβη (ὅθεν ἀργύρου ἐστὶ γενέθλη) ableitet. Dies würde uns also wieder in das alte Silberland am Schwarzen Meere, nach Armenien bringen. Dass »Silber« mit dem Sanskritischen *çubhra* zusammenhänge, scheint etymologisch unwahrscheinlich.

Bei den alten Völkern, den Chaldäern, Aegyptern, Hebräern, herrschte der Glaube, dass die Kentniss des Silbers und anderer Metalle göttlichen Ursprungs sei. Bei den einen waren es die gefallenen Engel, die Sprösslinge der Gottessöhne und der Menschentöchter (1. Buch Mosis, cap. 6, v. 2, 4), welche die edlen Metalle in die Welt gebracht hatten, bei den andern der Gott Phtha, und auch die dunkle, Hermes genannte Persönlichkeit.

Diesem Hermes schrieben die Aegypter auch die Erfindung der Metallverwandlung, der hermetischen Kunst, zu, und man nannte ihn deshalb τρὶς μέγιστος, den dreimal sehr grossen. Die ägyptischen Priester, welche das Studium der Metalle betrieben, bewahrten die Vorschriften zur Bearbeitung derselben und die Kenntnisse ihrer Eigenschaften als strengstes Geheimniss. Wohl in jedem Tempel wurden diese Lehren in heiliger Sprache niedergeschrieben. Daher

---

pag. 174. 22) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1875, pag. 235. 23) O. Hoffmann, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1884, pag. 416. 24) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1879, pag. 5. 25) Grützner und Laur, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1872, pag. 89, 120. 26) Rammelsberg, Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preuss. Staate 29, pag. 191. 27) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1877, pag. 436; Dingl. pol. Journ. 212, pag. 46. 28) Egleston, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1880, pag. 107. 29) Egleston, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1880, pag. 350; Dingl. pol. Journ. 226, pag. 517. 30) Biedermann's Techn. chem. Jahrb. 31) Techn. chem. Jahrb. 5, pag. 37. 32) Egleston, Engineering 1884, Sept.; Berg- und Hüttenm. Ztg. 1884, pag. 489, 506, 524; 1885, pag. 13. 33) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1875, pag. 62; Dingl. pol. Journ. 198, pag. 306; 214, pag. 468; 215, pag. 229. 34) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1875, pag. 62; Dingl. pol. Journ. 214, pag. 468. 35) Stas, Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Verhältnisse. Uebers. von Aronstein, Leipzig. 1867. 36) Gay-Lussac, Ann. chim. phys. 14, pag. 319. 37) Mohr, Ann. 3, pag. 331. 38) Mohr, Ann. 66, pag. 65. 39) Levol, Jahresber. 25, pag. 186. 40) Böttger Dingl. pol. Journ. 136, pag. 158. 41) Brunner, Dingl. pol. Journ. 171, pag. 363. 42) Wicke, Ann. 98, pag. 143. 43) Stas, Bull. acad. roy. de Belg. 10, pag. 233. 44) Baudrimont, Compt. rend. 31, pag. 115. 45) Wertheim, Ann. chim. phys. (3) 12, pag. 440. 46) Dulong und Petit, Ann. chim. phys. (2) 7, pag. 113. 47) Bunsen, Poggend. Ann. 141, pag. 1. 48) Matthiessen,

kommt es, dass dem Hermes Trismegistus, der als die Personification des ägyptischen Priesterthums anzusehen ist, die Autorschaft einer fabelhaften Anzahl von Büchern, von 20000, ja von 36525 Bänden, zugeschrieben wurde.

Die Urvölker verdankten den Göttern die Wissenschaft der Metalle; sie stellten auch Beziehungen zwischen den einzelnen Metallen und bestimmten Gottheiten und weiter auch den nach diesen benannten Planeten fest. Proclus sagt in seinem Commentar über den Timäus: die Sonne erzeugt das Gold, der Mond das Silber, Saturn das Blei, Mars das Eisen. Diese Lehren wurden später von den Alchemisten aufgenommen und ausgebildet.

Im alten Aegypten hatte sich schon im höchsten Alterthum eine metallurgische Industrie entwickelt. Die Verfahren zur Metallgewinnung und Verarbeitung mussten, wie erwähnt, streng geheim gehalten werden. Sie waren in den Tempelbüchern niedergelegt, welche auf Befehl Diocletian's um 290 n. Chr. fast sämmtlich vernichtet wurden, damit die Aegypter diese Vorschriften nicht benutzen konnten, um sich zu bereichern und ihren Beherrschern dadurch gefährlich zu werden. Seit frühester Zeit verstanden es die Aegypter, Gold und Silber mit Hilfe von Blei und Pflanzenasche zu reinigen. Die Trennung des Goldes vom Silber durch Quartation wurde erst viel später bekannt. Alte Inschriften führen nach Lepsius die Metalle in folgender Reihenfolge auf: Gold *(Nub)*, Gold-Silber *(Asém*, ἤλεκτρον), Silber *(Hat)* u. s. w. Auf einigen Inschriften, wie auf den Stelen von Barkal, findet sich das Zeichen des Silbers vor dem des Goldes, zweifellos, weil das Silber zu jener frühen Zeit wegen seiner grösseren Seltenheit das kostbarere beider Metalle war. Da gewisse Beimischungen die physikalischen Eigenschaften des Silbers nicht erheblich veränderten, so konnte der Glaube entstehen, dass man durch Zusatz von Blei das Gewicht des Silbers zu verdoppeln vermöge. Diese Ansicht hat offenbar zur Entstehung und Entwicklung der alchemistischen Lehren wesentlich beigetragen.

Bei den Aegyptern, wie bei den Juden, diente das Silber als Tauschmittel anfänglich dem Gewichte nach, wie auch aus der Genesis hervorgeht. Die Herstellung von Münzen bestimmten Gewichtes tritt später auf, wahrscheinlich zuerst auch in Aegypten, obgleich Herodot den Lydiern die erste Anwendung von Münzen zuschreibt. Alsbald nach Einführung der Münzen mussten in Aegypten strenge Strafbestimmungen gegen Falschmünzer erlassen werden. Nach Diodorus Siculus wurden diesen die Hände abgehackt.

In der griechisch-römischen Culturgeschichte begegnen wir häufig Mittheilungen

---

Pogg. Ann. 130, pag. 50 (1864). 49) Fizeau, Compt. rend. 68, pag. 1125 (1869). 50) Roberts, Proceed. Roy. Soc. 23, pag. 495 (1875). 51) Ledebur, Wiedem. Beibl. 5 (1880). 52) Christomanos, Zeitschr. analyt. Chem. 1868, pag. 302. 53) Person, Ann. chim. phys. (3) 24, pag. 275. 54) Pionchon, Ann. chim. phys. (6) 11, pag. 100. 55) Wiedemann und Franz, Ann. 88, pag. 191. 56) H. F. Weber, Berl. Monatsber. 1880, pag. 457. 57) W. Siemens, Pogg. Ann. 110, pag. 1. 58) Bénoit, Compt. rend. 76, pag. 382. 59) Lucas, Ann. chim. phys. (2) 12' pag. 402. 60) Gay-Lussac, Ann. chim. phys. (2) 45, pag. 221; Pogg. Ann. 20, pag. 618. 61) Dumas, Journ. pharm. chim. (4) 27, pag. 161. 62) Levol, Ann. chim. phys. (3) 15, pag. 60; Dingl. pol. Journ. 45, pag. 289. 63) Dumas, Journ. pharm. chem. (5) 2, pag. 11. 64) Brauner, Bull. acad. roy. de Belg. (3) 18, pag. 81. 65) Carey Lea, Amer. Journ. of science (3) 37, pag. 476; 38, pag. 47; 41, pag. 179; Ber. 22 (1898) Ref., pag. 645; Ber. 24 (1891) Ref., pag. 296. 66) Prange, Rec. trav. chim. néerland. 9, pag. 121; Ber. 1891 Ref. pag. 69. 67) Carey Lea, Amer. Journ. of science (3) 41, pag. 482; Ber. 1891 Ref., pag. 620. 68) Wöhler, Ann. 30, pag. 3. 69) Muthmann, Ber. 20 (1887), pag. 983. 70) E. A. Schneider, Ber. 24 (1891), pag. 3370; 25 (1892), pag. 1281. 71) Ber. 25 (1892), pag. 1166. 72) E. A. Schneider, Ber. 25, pag. 1140.

über Silber. STRABO erwähnt, dass man in Attica die Schlacken und Rückstände von verlassenen Silberbergwerken auf Silber verarbeite. Noch vor einigen Jahren hat bekanntlich eine Gesellschaft aufs Neue begonnen, aus den Schlackenhalden der alten Bergwerke im attischen Lauriongebirge das darin noch vorhandene Silber zu gewinnen. STRABO beschreibt auch die Arbeit in den schon von den Phöniciern abgebauten Silbergruben Spaniens (5). Ausführlicher berichtet hierüber PLINIUS (6). Das Erz sei theils röthlich, theils aschenfarbig. Jenes würde, wie A. FRANTZ (7) meint, Rothgültigerz, dieses Fahlerz und Bleiglanz sein. Weiter bemerkt PLINIUS, das Silbererz finde sich besonders in Gebirgen; dort, wo sich eine Erzader befinde, seien gewöhnlich andere in der Nähe. Dies treffe übrigens auch für andere Metalle zu, was der griechische Name beweise (μετ' ἄλλα, nach einander).

Die Art des antiken Silberbergbaus ist an den noch vorhandenen Spuren der Bergwerke im Lauriongebirge wie in Spanien einigermaassen erkennbar. Es wurden Schächte, oft von bedeutender Tiefe, gegraben, und häufig wurde auch eine ausgedehnte Stollenanlage, die mit Holzzimmerung versehen wurde, eingerichtet. Uebrigens war der römische Bergbau in Spanien bei weitem vollkommener, als der attische.

Das Erz wurde, wie POLYBIUS und nach ihm STRABO berichten, in Spanien vier bis fünf mal gepocht, geschlämmt und gesiebt, wobei unter dem Sieben wohl eine etwas andere Operation zu verstehen ist (8). Der Rückstand wurde geschmolzen, für sich, wenn man mit silberhaltigem Bleiglanz, der *molybdäna* des PLINIUS (9), zu thun hatte, oder unter Zusatz von Blei oder Bleiglanz *(galena)*. Dabei sonderte das Blei sich ab, und das Silber blieb rein zurück. LANDERER glaubt, dass die Athener zu Laurion den Bleiglanz mit Eisen schmolzen und dadurch entschwefelten, worauf das Blei durch Treibarbeit vom Silber geschieden wurde. Auch PLINIUS (6) beschreibt etwas unklar die Behandlung des Werkbleis *(stannum)* auf dem Treibherd. Antike Schmelzöfen für Blei und Silber sind in Arles-sur-Tech, Dép. Pyrenées orient., und in England aufgefunden worden (11).

Eine natürlich vorkommende und bei der Metallurgie des Silbers und des Goldes oft sich bildende Legirung von Gold und Silber wurde von den Alten *Electrum* (τὸ ἤλεκτρον) genannt. Von HOMER wird das Electrum öfter erwähnt, obgleich bei ihm die Bedeutung nicht immer sicher ist, da das Wort auch den Bernstein bezeichnet. Da man im Alterthum das Gold vom Silber nicht zu scheiden verstand, so wird häufig das Electrum als Edelmetall neben Gold und Silber genannt. Es wurde zu Schmucksachen verarbeitet, wie u. a. die SCHLIEMANN-schen Funde von Mykenae zeigen; auch zu Münzen, und dann, in späteren Zeiten wenigstens, häufig betrügerischer Weise, bis der Münztiter unter den römischen Kaisern gesetzlich festgestellt wurde. PLINIUS sagt, das Gold heisse Electrum, wenn es ein Fünftel Silber enthalte (12).

Als in den Zeiten der Völkerwanderung Barbaren die griechisch-römische Cultur zertrümmerten, gingen auch die im römischen Reiche ausgeübten metallurgischen Industrieen und die dazu nöthigen chemischen Kenntnisse zu Grunde. Indessen wurden von den ägyptischen Priestern die geheimnisvolle Ausübung chemischer Verfahren und die Lehren von der Metallverwandlung getreulich bewahrt, und trotz der von DIOCLETIAN um 290 n. Chr. angeordneten Verbrennung der alten chemischen Bücher in Aegypten pflanzten sich diese Lehren durch Tradition und Schriftstücke, welche der Vernichtung entgangen waren, und die zum Theil, wie die in den Gräbern und Mumien aufgefundenen Papyrus-Manu-

scripte, bis auf unsere Zeit gekommen sind, fort, bis sie am Anfang des Mittelalters auch im Abendlande als Alchemie bekannt und gepflegt wurden.

Die über diesen Gegenstand vorhandenen Schriften sind u. a. von H. Kopp E. Höfer und neuerdings von M. Berthelot kritisch bearbeitet worden. Indem wir hauptsächlich dem letztern (13) folgen, wollen wir einiges auf das Silber bezügliche erwähnen.

Zu den ältesten, griechisch geschriebenen Documenten über Alchemie gehören die dem Zosimus zugeschriebenen Bücher. Zosimus von Theben oder der Panapolitaner, auch der Philosoph von Alexandrien genannt, welcher im 3ten Jahrhundert lebte, ist als einer der Hauptmeister der »heiligen Kunst« anzusehen. Photius berichtet, er habe seiner Schwester Theosebia 28 Bücher über Chemie hinterlassen. Die auf uns gekommenen Schriften desselben sind in einem äusserst dunkeln Stil geschrieben. In dem Buche über »die Kraft und die Zusammensetzung der Wässer« heisst es: »Der Mond ist rein und göttlich, wenn du die Sonne auf seiner Oberfläche leuchten siehst.« Unter diesen Worten ist vermuthlich die Reinigung des Silbers durch Cupellation und das »Blicken« des Silbers zu verstehen. In der Schrift über die »heilige und göttliche Kunst der Bereitung von Gold und Silber« werden mehrere ziemlich genaue Vorschriften zur Darstellung des Silbers gegeben. Ein Verfahren bestand darin, metallisches Kupfer den Dämpfen von Arsenik auszusetzen. Hierbei konnte nur eine grobe Nachahmung des Silbers entstehen, aber dies Recept wird in mehr oder weniger räthselhafter Form Jahrhunderte hindurch wiederholt. An einer andern Stelle wird vorgeschrieben, Blei in einer aus gepulverten Knochen hergestellten Capelle zu calciniren. Die dabei entstehende Bleiglätte schmolz und zog sich in die poröse Masse der Capelle, und ein Silberregulus blieb zurück. Das Blei war verschwunden, Silber befand sich an seiner Stelle; was war natürlicher, als eine Metallverwandlung anzunehmen?

Nach Zosimus ragt Olympiodorus hervor, ein neuplatonischer Philosoph in Alexandrien im 4ten Jahrhundert. Er gab der heiligen Kunst zuerst den Namen Chemie (χημεία). Nach ihm steht das Silber in Beziehung zum Monde, das Elektrum zum Planeten Jupiter.

Synesius, der etwa 50 Jahre später als Zosimus lebte, theilte die heilige Wissenschaft in zwei Theile. Im einen beschreibt er die Kunst des Goldmachens durch ein ξάνθωσις (Gelbfärben) genanntes Verfahren, im andern die Kunst, Silber zu bereiten durch λεύκωσις (Weissfärben).

Democritus der Mystagoge oder Pseudo-Democritus, der nicht mit dem Schöpfer der atomistischen Philosophie zu verwechseln ist, sondern wahrscheinlich ein Zeitgenosse des Zosimus war, hat in seinen Schriften über *Argyropia* und *Chrysopia* (die Kunst, Silber bezw. Gold zu machen) viele Recepte zur Bereitung von Gold, Silber und Asem gegeben, unter welch letzterem Worte anscheinend silberähnliche Legirungen zu verstehen sind.

Eine andere, viel citirte, aber doch zweifelhafte Persönlichkeit ist Maria die Jüdin, welcher man die Erfindung des Wasserbades (Marienbades) zuschreibt. Sie schrieb auch über Leukosis und Xanthosis und verwendet zur Bereitung edler Metalle Bleiglätte (λιθάργυρος, mit dem Symbol Λ ☾ bezeichnet), samische Erde, Salz von Cappadocien, Feigensaft, Lorbeerblätter, Rhabarberwurzel u. s. w.

Diese und andere Schriftsteller gehörten den griechisch-ägyptischen alchemistischen Schulen an. Dass so wenig schriftliche Zeugnisse aus jener Zeit noch vorhanden sind, liegt zum Theil an der erwähnten Diocletian'schen Verfolgung

Vollständig konnte diese Zerstörung nicht sein, und so kommt es, dass im vierten Jahrhundert die chemische Wissenschaft in Aegypten wiederum sich zu hoher Blüthe entwickelt, besonders in der berühmten Schule von Alexandrien. Auch das Serapeum von Memphis und der Tempel des Phtah waren Stätten der alchemistischen Wissenschaft. Gegen diese Schulen richtete sich aber der Eifer der inzwischen mächtig gewordenen christlichen Geistlichkeit, dem auch Hypatia, die Erfinderin des Aräometers, zum Opfer gefallen sein soll. Auf Befehl des Kaisers Theodosius wurden wiederum die Tempel und Bibliotheken zerstört, und die Alexandrinische Schule wurde für immer vernichtet.

Die Lehren pflanzten sich aber dennoch im Dunkeln fort und wurden von den Arabern aufgenommen und gesammelt, welche sie von da ab in der civilisirten Welt verbreiten.

Unter den aus der ägyptischen Zeit auf uns gekommenen Documenten, welche in der San-Marco-Bibliothek in Venedig, in den grossen Bibliotheken zu Paris, Wien, Rom, Florenz u. a. m. aufbewahrt werden, nimmt besonderes Interesse der Papyrus von Leyden in Anspruch. Derselbe besteht aus einer Reihe von in griechischer Sprache verfassten Manuscripten aus dem 3ten Jahrhundert und wurde in einer Mumie in Theben aufgefunden. Drei der Manuscripte beziehen sich auf Alchemie. Nach Berthelot sind es weniger wissenschaftliche Abhandlungen, als Notizen eines Magiers oder vielleicht eines Goldschmieds, welcher die edeln mit minderwerthigen Metallen vermischte.

Der Verfasser spricht vom Gold, Silber, seiner Reinigung, der Vergoldung, Scheidung des Goldes vom Silber, von Prüfungen auf Silber, von der Färbung in Silber, von der Bereitung des Asem (d. h. Electrum und andere silberähnliche Legirungen) u. dergl. Das Silber wird stets mit dem Zeichen des Mondes ☾ bezeichnet.

Zur Reinigung des Silbers wird empfohlen, gleiche Theile Silber und Blei zusammenzuschmelzen, die Masse geschmolzen zu erhalten, bis das Blei verzehrt ist, und die Operation zu wiederholen, bis das Silber glänzend wird. Es ist dies offenbar das Verfahren der Cupellation.

Um kupferne Gegenstände zu versilbern, wird die Behandlung derselben mit Zinnamalgam empfohlen. Asem wird durch Zusammenschmelzen von Silber, Zinn und Kupfer hergestellt.

Um Silber zu untersuchen, wird es erhitzt oder geschmolzen. Wenn es weiss und glänzend bleibt, so ist es rein; wird es schwarz, so enthält es Blei; wird es hart und gelb, so ist es kupferhaltig.

Zur Vergoldung von Silber benutzt man Goldamalgam. Zum Blankbeizen von Silber wendet man Alaun an.

Aehnliche Vorschriften enthalten die in verschiedenen grossen Bibliotheken aufbewahrten Manuscripte, welche, griechisch geschrieben, im 13ten, ja noch im 16. und 17ten Jahrhundert nach alten Schriften copirt worden sind.

Am Beginne des Mittelalters herrscht die arabische Gelehrsamkeit auf dem Gebiete der Wissenschaften. Die erste Stelle unter den arabischen Alchemisten nimmt Geber oder Djafar ein (8. Jahrhundert). Seine Schriften erschienen in lateinischer Uebersetzung zu Leyden im Jahre 1668 unter dem Titel *Gebri Arabis Chimia sive Traditio summae perfectionis et investigatio magisterii*, etc. Wenn Geber auch die Verwandlung des Bleis sowie des Zinns in Silber behauptet, so hat er doch auch andererseits sehr viele richtige Beobachtungen und Entdeckungen gemacht. Das Verfahren der Cupellation, das *examen cineritii*, beschreibt er sehr

genau. Silber und Gold, sagt er, ertragen allein die Probe des Cineritiums, Blei widersteht ihr am wenigsten. GEBER giebt ferner Vorschriften zur Bereitung der Salpetersäure *(Aqua fortis)*, des Königswassers, des Höllensteins (Silbernitrats), des ätzenden Sublimats, des Quecksilberoxyds, des rothen Präcipitats, der Schwefelleber. Seine Vorschrift zur Darstellung des Höllensteins lautet: Löse zunächst Silber in *Aqua fortis*, erhitze sodann die Flüssigkeit in einem Kolben mit langem Hals, der nicht verstopft ist, zum Sieden, bis ein Drittel entwichen ist. Dann lasse das Ganze erkalten, und Du wirst kleine Steinchen *(lapilli)* entstehen sehen welche schmelzbar und durchsichtig sind.

Die meisten übrigen arabischen Philosophen wiederholen mehr oder weniger genau die Vorschriften GEBER's.

Im dreizehnten Jahrhundert lehrt in Deutschland, sowie zeitweise in Paris, der weltberühmte Dominicaner ALBERTUS MAGNUS (geb. 1193 in Lauingen a. d. Donau, gest. 1280 bei Köln). Unter seinen Schriften, die in 21 Foliobänden im Jahre 1651 zu Lyon gedruckt wurden, beziehen sich mehrere auf die Chemie. In der Abhandlung *De rebus metallicis et mineralibus* beschreibt er die Cupellation des Goldes und des Silbers. Das Silber, heisst es hier, wird im Feuer mit Hülfe von Blei gereinigt; die Verunreinigungen scheiden sich während der Verbrennung ab. Ferner sagt er: das durch Arsenik weiss gewordene Kupfer ist nicht wirkliches Silber, denn beim Erhitzen entwickelt es Arsenik und nimmt sein ursprüngliches Aussehen wieder an. Nach ALBERTUS MAGNUS sind die Metalle ihrem Ursprung und ihrem Wesen nach alle identisch, nur in ihrer Form sind sie verschieden, und die Ursachen, von welchen diese Formveränderung abhängt, muss der Weise zu ergründen trachten. In ähnlichem Gedankengange, etwas vage allerdings, heisst es im *Compositum de compositis*: »Silber kann leicht in Gold verwandelt werden, man braucht nur die Farbe und das Gewicht zu verändern.« Ferner wird gelehrt: »Es giebt vier metallische Spiritus, Quecksilber, Schwefel, Auripigment und Salmiak, welche alle dazu dienen können, die Metalle roth (Gold) oder weiss (Silber) zu färben. Mittelst dieser vier Spiritus bereitet man die Tinctur, welche im Arabischen Elixir und lateinisch *Fermentum* genannt wird, und welche die Verwandlung der Metalle in Gold oder Silber bewirken können.« Aber der Verfasser fügt hinzu, dass das Gold und Silber der Alchemisten nicht wirkliches Gold und Silber seien.

ALEXANDER MAGNUS beschreibt genau die Darstellung der Salpetersäure, welche er *Aqua prima* nannte und zur Scheidung von Gold und Silber benutzte. Er erwähnt auch, dass die Lösung des Silbers in der *Aqua prima* die Haut schwarz färbe.

ROGER BACON, der gelehrte »*Doctor mirabilis*« (geb. 1214 zu Ilchester, gest. 1292) nahm zwar ein Elixir an, um die Metalle gelb, und ein anderes, um sie weiss zu färben, aber er erkannte deutlich die Unmöglichkeit der Metallverwandlung. Er sagt in seinem *Speculum secretorum*: das Vorhaben, eine Art in eine andere zu verwandeln, Silber aus Blei und Gold aus Kupfer zu machen, ist ebenso absurd, wie ein Ding aus Nichts schaffen wollen.

THOMAS VON AQUINO, der »*Doctor angelicus*«, Schüler des ALBERTUS MAGNUS (1225—1274) behauptete dagegen wieder die wirkliche Bildung von Silber aus Kupfer, wenn dieses mit sublimirtem Arsenik behandelt werde.

Auch ARNOLDUS VON VILLANOVA (1250—1319) gab in seinem *Rosarius philosophorum* eine Vorschrift zur Bereitung des grossen Elixirs.

Einen grossen Ruf als Alchemist genoss NICOLAS FLAMEL in Paris (gest. 1418),

welcher behauptete, im Besitz des Steins der Weisen zu sein und Quecksilber in Silber verwandelt zu haben. Sicher ist, dass er einen grossen Reichthum erwarb und Kirchen und Hospitäler gründete.

Im 15. Jahrhundert gab der Erfurter Mönch BASILIUS VALENTINUS, von dem manche richtige chemische Beobachtungen (besonders in seinem Werke *Currus triumphalis Antimonii)* herrühren, folgende Vorschrift, um Gold und Silber zu machen: Man calcinire ein Gemisch von Zinnspänen und Aetzkalk einen Tag lang. Nach Entfernung des Kalks hat man ein Pulver, welches, mit Blei zusammengeschmolzen, Silber und Gold liefert, in hinreichender Menge, um bequem davon leben zu können. Nachdem Blei und Zinn mit Salz calcinirt worden ist, setze man dem Rückstand etwas Vitriolöl zu, so dass ein Brei entsteht, den man in einem wohl verkitteten Gefässe aufbewahren und acht Tage und acht Nächte lang auf einem Sandbad erhitzen muss. Auf diese Weise kann ein Centner Blei sieben und eine halbe Mark feines Silber geben.

In den Zeiten der Jatrochemie, im 16. und 17. Jahrhundert, gab es zwar noch viele Alchemisten, aber es wurden auch von gewichtigen Stimmen Zweifel an der Möglichkeit der Metallverwandlung erhoben. Infolge dessen richtete sich die Forschung mehr auf die Eigenschaften und die Verbindungen des Silbers.

So beschreibt OSWALD CROLL, ein Schüler des PARACELSUS, die Darstellung des Chlorsilbers *(Luna cornea* oder Hornsilber). AGRICOLA (1494—1555) verbessert die Cupellation und beschreibt die Anwendung der Salpetersäure, des Scheidewassers, zur Trennung von Gold und Silber. Zu demselben Zweck benutzt er auch zuerst das Vitriolöl. VAN HELMONT (1577—1644) bekämpft die Ideen der Alchemisten; er weist nach, dass das Silber beim Lösen in Salpetersäure nicht zerstört werde, sondern sich vollständig in der Lösung vorfinde.

Besonders ROBERT BOYLE (1627—1691), der Vater der chemischen Analyse, machte viele neue Angaben über die Chemie des Silbers. Er fand, dass der durch Kochsalzzusatz in einer Lösung von Silber in Scheidewasser hervorgerufene Niederschlag ein grösseres Gewicht habe, als das in Lösung gebrachte Silber. Er hob die Empfindlichkeit der Reaction hervor und empfahl, die Silberlösung zur Bestimmung des Salzgehaltes im Meerwasser zu benutzen. Auch machte er auf die Färbung aufmerksam, welche das Chlorsilber am Licht erfährt, schrieb diese Erscheinung aber der Einwirkung der Luft zu. Er bestimmte das Volumgewicht des Silbers zu 11·091, auf Wasser bezogen. Er gab eine noch heute benutzte Vorschrift zur Bereitung einer quecksilberfreien Masse zum Versilbern von gereinigten und gebeizten Metallgegenständen. Dies Gemisch besteht aus gleichen Theilen Kochsalz, Silbernitrat und Kalk oder calcinirtem Weinstein. Doch konnte BOYLE sich nicht ganz von den alchemistischen Ideen frei machen.

GLAUBER (1604—1668) benutzte die ammoniakalische Höllensteinlösung zum Schwarzfärben von Federn, Haaren und andern organischen Stoffen.

Durch spätere Chemiker, wie KUNCKEL, MARGGRAF, SCHEELE u. A. findet das Silber mehr und mehr eine wissenschaftliche Bearbeitung.

Was nun den Bergbau auf Silber und die hüttenmännische Gewinnung des Metalls seit dem Untergange des Römerreiches betrifft, so finden wir, dass nach Jahrhunderten der Dunkelheit hier und da wieder Grubenunternehmungen ins Leben treten.

In den Annalen des Bisthums Toul wird berichtet, dass der Bischof GERHARD um 975 der Kirche von Saint-Dié einige Ländereien übergab, wobei er sich das Recht des Zehntens auf den Ertrag der Silbererzgruben vorbehielt. Im zehnten

Jahrhundert wurden auch die Silbererze im Harz entdeckt. AGRICOLA berichtet *(de veteribus et novis metallis)* die Sage, welche sich an diese Entdeckung geknüpft hat. Ein Ritter jagte in den Wäldern bei Goslar. Auf einem Berge angekommen, band er sein Ross an eine Eiche. Dieses Thier, dessen Name, Ramm, uns aufbewahrt ist, scharrte mit dem Fusse und legte so eine glänzende Ader silberhaltigen Bleiglanz blos. Proben davon wurden dem Kaiser OTTO dem Grossen zugeschickt, der alsbald erfahrene Bergleute absandte, welche in dem zu Ehren des Entdeckers Rammelsberg genannten Berge die ersten Gruben anlegten. Einige Zeit später wurden die reichen Erzvorkommen Sachsens entdeckt. Fuhrleute aus Halle, welche durch den wilden, unbewohnten Wald des Erzgebirges nach Böhmen fuhren, bemerkten Metalltheile in den Spuren der Wagenräder. Sie liessen Proben davon in Goslar untersuchen, wo diese als reiche silberhaltige Bleierze erkannt wurden. Bald entstanden nun die ergiebigen Bergwerke bei Freiberg und Schneeberg. Die letzteren sollen im 15. Jahrhundert solche Mengen Silber geliefert haben, dass der Zehnten davon innerhalb dreissig Jahren zu 324000 Centner (?) aufwuchs. Jetzt sind dieselben längst erschöpft.

Noch höher schätzt AGRICOLA die Gruben Böhmens bei Joachimsthal, an welchen er selbst betheiligt war. Der in den ersten hundert Betriebsjahren sehr reiche Ertrag derselben (jährlich etwa 22000 Mark à 0·28 Kgrm. Silber) ist in neuerer Zeit sehr herabgekommen. Die berühmten Silberbergwerke bei Schemnitz und Kremnitz in Ungarn wurden seit dem 8. Jahrhundert abgebaut, nach AGRICOLA bereits von den Römern.

Auf die Silbergruben von Ems bezieht sich ein Document des Kaisers Friedrich Barbarossa vom Jahre 1158, welches dem Erzbischof von Trier gestattet, Steuern daselbst zu erheben.

Auch zu Brixen und Schwaz in Tirol, im Elsass (Mariakirch), bei Langres und Lyon, sowie in England, Schweden (Fahlun) und Norwegen (Kongsberg) wurde im Mittelalter Silberbergbau betrieben.

Ein Hauptereigniss, in dessen Folge die Silberproduction ungeheuer vermehrt wurde, war die Entdeckung Amerikas.

Im Jahre 1519 sandten die Mexikaner Geschenke an FERNANDO CORTEZ, meistens Gegenstände aus Gold, einige aus Silber, darunter zwei wagenradgrosse Scheiben, von welchen die eine, aus Gold, die Sonne, die andere, aus Silber, den Mond darstellte. Wir haben hier also dieselben Beziehungen der Edelmetalle zu den Gestirnen, wie sie bei den Aegyptern und Griechen gebräuchlich waren. Erst nach der Eroberung beginnt indessen die eigentliche Zeit der Silbergewinnung in Mexiko. Die Eingeborenen schmolzen die Erze in beweglichen, niedrigen und sehr breiten Oefen von Thon. In diesen wurde Silbererz, Bleiglanz und Holzkohle geschichtet. Durch viele Zugöffnungen gelangte die zur Wärmeerzeugung, Röstung und Oxydation erforderliche Luft in den Ofen (14).

Als die Conquistadores unter PIZARRO Peru unterjocht hatten, wurden daselbst bald unzählige Gold- und Silbergruben eröffnet. Das berühmte Silbervorkommen von Cerro di Potosi wurde im Jahre 1545 zufällig von einem indianischen Jäger, namens DIEGO HUALCA, beim Ausreissen eines Busches entdeckt. Bald entstand dort eine Stadt, und der von allen Seiten in Angriff genommene Berg lieferte staunenswerthe Erträge. Ein Centner reichen Erzes gab 30, 40, selbst 50 Pesi Silber. Arme Erze, welche nur 6 Pesi lieferten, wurden bei Seite geworfen, bis im Jahre 1566 durch PERO FERNANDEZ DE VELASCO der Amalgamationsprocess eingeführt wurde, der schon früher (seit 1557) in Mexiko bekannt gewesen war.

Zum Glück wurden zugleich die reichen Zinnobergruben von Huancavelica entdeckt, so dass man nicht mehr das erforderliche Quecksilber von Spanien kommen zu lassen brauchte (15). In einer 1640 publicirten Abhandlung von ALONZO BARBA in Potosi über die Metallurgie der Edelmetalle in der Neuen Welt werden als die reichsten Silberminen die von Charcas genannt.

Noch immer ist die Silberproduction in Peru, Chile, neuerdings auch in den Vereinigten Staaten, besonders in Nevada, sehr bedeutend, so dass infolge dessen der Betrieb vieler Silberbergwerke in Europa bedeutungslos und unlohnend geworden ist.

Vorkommen.

Silberhaltige Mineralien finden sich in grosser Anzahl in der Natur vor; sie gehören sehr verschiedenen Klassen an.

Zu den reichen Mineralien gehören die folgenden.

Gediegen Silber, Ag. Es wird krystallisirt, drahtförmig, gestrickt, moosartig, blechförmig und angeflogen gefunden. Die Krystalle gehören dem regulären System an und bilden Würfel, Oktaëder und Combinationen beider Formen, seltener Dodekaëder. Man trifft es gewöhnlich in Silbererzgängen an, vorzüglich im Gneiss, Glimmer- und Hornblendeschiefer, Granit und Syenit, seltener im Uebergangs- und dem älteren Flötzgebirge.

Es enthält gewöhnlich Spuren von Antimon, Arsen, Gold, Quecksilber, Kupfer und Eisen in Mengen bis gegen 6%. Sein Vol.-Gew. ist 10—12; seine Härte liegt zwischen 2·5 und 3 der MOHS'schen Scala. Es ist geschmeidig, biegsam, dehnbar, silberweiss bis gelb, oft braun und schwarz angelaufen.

Hauptvorkommen sind Freiberg und Andreasberg in Deutschland, Przibram in Böhmen, Schemnitz und Felsöbanya in Ungarn, Kongsberg in Norwegen, der Schlangenberg in Sibirien, sodann besonders Mexico und Peru, wo es in eisenhaltigen Thonen, in Mexico Colorados, in Peru Pacos genannt, vorkommt; ferner findet es sich am Obern See, in Californien und Nevada. Bisweilen hat man es in beträchtlichen Massen gefunden. z. B. in Kongsberg Stücke von 25—380 Kgrm., in einer Freiberger Grube innerhalb weniger Wochen 950 Kgrm., in Johann-Georgenstadt 5000 Kgrm. In Californien findet sich das gediegene Silber meist im Gemenge oder in Legirung mit Gold. In der Comstock-Mine in Nevada hat man Silber mit 47% Gold, also ein wahres Elektrum, gefunden.

Silberglanz, Glaserz, Argentit, Schwefelsilber, Ag_2S, krystallisirt in Würfel-Oktaëdern, bisweilen in Rhombendodekaëdern, kommt aber auch haar- und drahtförmig, in Platten, als Anflug, derb und erdig vor. Es ist bleigrau, oft schwarz und braun angelaufen, sehr dehnbar und geschmeidig. Es enthält meistens noch die Sulfide von Blei, Kupfer und Eisen. In Freiberg hat man eine in rhombischen Prismen krystallisirende Varietät, den Acanthit, gefunden. Der Silberglanz ist eines der am reichlichsten vorkommenden Silbererze. Man findet es auf Gängen im Gneiss, Glimmerschiefer, Hornblendeschiefer, Thonschiefer, auch im Granit, Porphyr u. s. w. mit andern Silbererzen. Reiche Vorkommen sind in Peru, Chile, Mexiko, Nevada, in Kongsberg, Sala (Schweden), zu Andreasberg, Freiberg, Joachimsthal, Schemnitz, Kremnitz u. s. w.

Silberkupferglanz, $Ag_2S + Cu_2S$, mit 53% Silber, krystallisirt rhombisch, ist aber meistens derb, eingesprengt. Vol.-Gew. 6·2—6·3, Härte 2·5—3. Man findet den Silberkupferglanz am Schlangenberg (Beresosk) in Sibirien zusammen mit Kupferkies, in Chile, Provinz Aconcagua und San Jago, auf Gängen im Porphyr mit Bleiglanz, Malachit u. A., in Arizona, Vereinigte-Staaten. In Mexiko

bei Jalpa kommt ein Silber-Kupfersulfid, der Jalpait, von der Zusammensetzung $3Ag_2S + Cu_2S$ vor.

Sternbergit ist ein Doppelsulfid von Silber und Eisen, ungefähr der Formel $Ag_2S + 2Fe_2S_3$ entsprechend. Es findet sich besonders zu Joachimsthal, bildet kleine schwarzgraue bis braune rhombische Blätter von der Härte 1—1·5, dem Vol.-Gew. 4·215. Aehnlich ist der Argentopyrit.

Wichtig sind die Sulfosalze der Antimon- und Arsensulfide.

Sprödglaserz, Melanglanz, Stephanit, $5Ag_2S \cdot Sb_2S_3$, mit 68·56% Silber, krystallisirt rhombisch, kommt auch derb und als Anflug vor. Vol.-Gew. 6·2 bis 6·3, Härte 2·5. Es ist eisenschwarz bis bleigrau, metallisch glänzend. Dies sehr geschätzte Mineral kommt mit andern Silbererzen, mit Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies u. s. w. in Begleitung von Quarz, Kalkspath, Flussspath auf Gängen vor, z. B. bei Schemnitz und Kremnitz in Ungarn, Freiberg, Schneeberg, Annaberg, Johann-Georgenstadt in Sachsen, Andreasberg am Harz, Przibram in Böhmen, Zacatecas in Mexiko und auf dem Comstockgange in Nevada.

Miargyrit, $Ag_2S \cdot Sb_2S_3$, mit 35·86% Silber, krystallisirt klinorhombisch, auch derb auftretend. Vol.-Gew. 5·3—5·4, Härte 2—2·5, schwärzlich-bleigrau mit kirschrothem Strich; kommt bei Freiberg, Andreasberg, in Böhmen, sowie in Spanien vor.

Pyrargyrit, dunkles Rothgültigerz, Antimonsilberblende, $3Ag_2S \cdot Sb_2S_3$, mit 60% Silber, bisweilen etwas Arsen an Stelle von Antimon enthaltend, krystallisirt hexagonal, gewöhnlich prismatisch oder skalenoëdrisch ausgebildet. Das Mineral ist dunkel carmoisinroth bis schwärzlich grau, hat Diamantglanz und giebt einen kirschrothen Strich. Härte 2—2·5, Vol.-Gew. 5·75—5·85. Es phosphorescirt beim Erhitzen. Dies werthvolle Mineral ist stark verbreitet; es findet sich auf Gängen im krystallinischen Schiefergebirge und in der Uebergangsformation. Hauptfundorte sind: Andreasberg, Freiberg, Schneeberg, Johann-Georgenstadt, ferner Schemnitz, Kremnitz und Hodritsch in Ungarn, Przibram, Altwoschitz in Böhmen, Mariakirch im Elsass, Kongsberg in Norwegen, Chañarcillo in Chile, reichlich kommt es vor zu Guanaxato und Zacatecas in Mexiko, sowie in Nevada.

Procestit, lichtes Rothgültigerz, Rubinblende, $3Ag_2S \cdot As_2S_3$, mit 65·5% Silber, krystallisirt hexagonal, isomorph mit dem Pyrargyrit. Er ist heller gefärbt als der Pyrargyrit, cochenilleroth, diamantglänzend, halbdurchsichtig bis kantendurchscheinend, giebt morgenrothen bis cochenillerothen Strich. Härte 2—2·5, Vol.-Gew. 5·5—5·6. Sein Vorkommen ist ungefähr das des Rothgültigerzes, aber nicht so reichlich wie dieses.

Silber kommt noch in vielen Blenden und Glanzen von complexer Zusammensetzung vor.

Polybasit, $8Ag_2(Cu, Fe, Zn)S \cdot Sb_2(As_2)S_3$, mit 60—75% Silber, krystallisirt monotrimetrisch in dünnen Tafeln, ist auch derb und eingesprengt. Härte 2 bis 2·5; Vol.-Gew. 6—6·23. Es ist eisenschwarz, metallisch glänzend, bisweilen roth durchscheinend, giebt schwarzen Strich. Diesem wichtigen Silbererz besonders verdanken die Comstock-Minen ihre Berühmtheit; es findet sich ferner in Freiberg, Przibram, Schemnitz, in Cornwallis, Guanaxato, Guarisamey u. A. in Mexiko, sowie in Bolivia, Chile und Peru.

Schirmerit, $2Ag_2S \cdot Bi_2S_3 + PbS \cdot Bi_2S_3$, in Colorado vorkommend, ist krystallinisch, bleigrau, metallisch glänzend, vom Vol.-Gew. 6·737.

Castillit ist nach Rammelsberg ein aus den Sulfiden des Silbers, Kupfers,

Zinks, Bleis und Eisens bestehendes Mineral mit 4·6% Silber, annähernd $(Cu_2Ag_2)S \cdot (Pb, Zn, Fe)S$, welches in Mexiko vorkommt.

Ein reiches und nicht selten vorkommendes Silbererz ist das

Hornsilber, Kerargyrit, $AgCl$, mit 75·3% Silber. Es krystallisirt tesseral, meistens kleine Hexaëder bildend; gewöhnlich findet es sich derb und eingesprengt. Es ist grau, lavendelblau, grünlich und wird am Licht violet bis schwarz, wachsartig glänzend und kantendurchscheinend. Härte 1—1·5, Vol.-Gew. 5·5—5·6. Es findet sich in oberen Teufen der Silbererzgänge und ist im sächsischen und böhmischen Erzgebirge, sowie im Harz schon seit langer Zeit bekannt. In grossen Massen wird es gefunden am Schlangenberge in Sibirien, in Peru, Chile und Mexiko. Geringer ist das Vorkommen in der Dauphiné, Huelgat in der Bretagne, Mariakirch im Elsass, Kongsberg und am Harz. Bei Andreasberg wird schon seit dem 16. Jahrhundert ein weiches Gemenge von Thon und Hornsilber gewonnen, welches als Buttermilchsilber bezeichnet wird.

Reiche Silbererze, die aber nur selten vorkommen, sind die folgenden.

Amalgam, Ag_2Hg_3 und $AgHg$ mit 26·47 bezw. 35% Silber, tesseral krystallisirend, kuglig, derb und eingesprengt. Es findet sich auf den Lagerstätten des Zinnobers und Quecksilbers. Es ist silberreich, aber nicht dehnbar wie gediegenes Silber. In den Cordilleren von Copiapo und Huasko kommt nach DOMEYKO ein Amalgam von der Zusammensetzung Ag_7Hg_2 mit 65·4% Silber und ein anderes $Ag_{12}Hg$ mit 85% Silber vor.

Antimonsilber. Mineralien, welche aus Antimon und Silber bestehen, finden sich in sehr verschiedener Zusammensetzung.

Diskrasit, Ag_2Sb, mit 64·3% Silber, orthorhombische Prismen bildend, kommt besonders zu Chañarcillo in Chile vor. Es sind aber auch Analysen bekannt von $Ag_{26}Sb$ mit 95·9% Silber, $Ag_{18}Sb$ mit 94·2%, beide von Rosario in Chile (DOMEYKO), ferner Ag_3Sb mit 72·65%, $Ag_{10}Sb_3$ mit 74·69% von Andreasberg und Wolfach (RAMMELSBERG), Ag_6Sb mit 84·15% Silber von Andreasberg, ferner $Ag_4(Sb, As)_3$ mit 59·4% aus Chile. Wie die Zusammensetzung, wechselt auch das Vol.-Gew., nämlich zwischen 9·4 und 10. Die Härte ist etwa gleich 3·5.

Arsensilber. Noch wechselnder als bei den vorigen Arten ist die Zusammensetzung der Mineralien, welche wesentlich aus Silberarseniden bestehen; sie enthalten immer noch andere Metalle. Auf Silver Island im Obern See findet man ziemlich reichlich ein Erz, welches etwa der Formel $Ag_{18}Ni_5CoAs_2$ mit 78·34% Silber entspricht, in Chile ein solches $Ag_2As_4 \cdot CoAs_4$ mit 12·56% Silber.

Antimon-Arsensilber. Ein Erz aus der Grube Samson bei Andreasberg enthält nach RAMMELSBERG 8·8% Silber, 24·6 Eisen, 49·1 Arsen, 15·46 Antimon, 0·85 Schwefel. Hierher gehörige Erze mit über 53% Silber und nur 3% Eisen kommen nach DOMEYKO in Chañarcillo in Chile vor.

Wismuthsilber, weisse Blättchen bildend, nahezu von der Zusammensetzung $Ag_{22}Bi$, findet sich nach DOMEYKO in Chile.

Gediegen Gold ist — abgesehen vom Elektrum, in welchem der Silbergehalt dem Goldgehalt mindestens gleichkommt — meistens silberhaltig, was wegen des Isomorphismus beider Metalle nicht auffallend ist.

Silberverbindungen mit Selen und Tellur kommen in verschiedenen Mineralspecies vor.

Naumannit, Ag_2Se, wurde von G. ROSE zu Tilkerode am Harz gefunden, später von DEL RIO zu Taxo in Mexiko. Dies seltene Mineral findet sich derb

und kleinwürfelig, ist eisenschwarz, metallisch glänzend, hat die Härte 2·5 und das Vol.-Gew. 8.

Eukairit, $(Ag_2, Cu_2)Se$, ist in grauschwarzen, derben Aggregaten zu Skrikerum in Smaland, Schweden, gefunden, ferner in Atacama und Chile (DOMEYKO).

Crookesit ist ein ähnliches Mineral von Skrikerum, welches nach NORDENSKJÖLD noch etwa 18§ Thallium enthält. Es ist bleigrau, Härte 2·5 bis 3, Vol.-Gew. 6·9.

Hessit, Tellursilber, Ag_2Te, mit 62·79§ Silber, krystallisirt tesseral, ist aber gewöhnlich derb und eingesprengt; bleigrau, metallisch glänzend, von der Härte 2·5 bis 3, Vol.-Gew. 8·13 bis 8·45. Es enthält häufig etwas Gold, auch Eisen, Kupfer, Blei, Zink in geringer Menge. Bei reichlichem Vorkommen wird es zur Gewinnung von Silber, event. auch von Gold benutzt. Es findet sich in Zalathna und Nagyag in Siebenbürgen, zu Rezbanya in Ungarn, am Altai, in Calaveras-County in Californien und auf der Grube Condarioco in Chile.

Petzit, Tellurgoldsilber, $Ag_2(Au_2)Te$, mit wechselndem Gold- und Silbergehalt, daher verschiedenem Volumgewichte von 8·7 bis 9·4, gewöhnlich derb vorkommend, grau bis eisenschwarz. Eine Probe von Nagyag entspricht der Formel $Au_2Te \cdot 8Ag_2Te$, eine von Red Cloud Mine in Colorado $Au_2Te \cdot 3Ag_2Te$, von Offenbanya $3Au_2Te_3 \cdot Ag_2Te$.

Altait, Tellurblei, $PbTe$, und Nagyagit, $PbTe_2$, enthalten etwas Silber, ebenso der in Californien vorkommende Calaverit, $AuTe_2$.

Der Sylvanit von Offenbanya und Nagyag in Siebenbürgen ist wesentlich $AuAgTe_2$. Derselbe bildet klinorhombische Krystalle, die wegen ihrer eigenthümlichen Verwachsungen dem Mineral den Namen Schrifterz oder Schrifttellur verschafft haben. Es ist silberweiss bis stahlgrau, metallglänzend, von der Härte 1·5 bis 2, Vol.-Gew. 7·99 bis 8·33.

Bromit, Bromargyrit, Bromsilber, $AgBr$, mit 57·5§ Silber, tesseral krystallisirend und derb, ist grün bis gelb, etwas durchscheinend, Härte 1 bis 2, Vol.-Gew. 6·2 bis 6·3. Seltenes Mineral, welches in Mexiko und Chile vorkommt, auch in Huelgoat in der Bretagne gefunden worden ist.

Embolit, Chlorbromsilber, Oktaëder und Hexaëder bildend, auch derb, ähnlich dem Bromit, in Chile, Mexiko, Honduras und bei St. Arnaud in Victoria, Australien, vorkommend.

Jodit, Jodsilber, AgJ, hexagonale Tafeln und derb, grau, röthlichgrau, schwefelgelb, wachsglänzend, von der Härte 1 bis 1·5, Vol.-Gew. 5·5 bis 5·7, kommt in Chile, Peru, Zacatecas in Mexiko, in der Cerro-Colorado-Mine in Arizona, auch zu Hiendelaencina in Spanien vor.

Jodobromit, $AgJ \cdot AgBr$, ist von LASAULX im Quarzit von Dernbach in Nassau entdeckt worden, bildet im Gegensatz zum Jodit tesserale Krystalle, welche schwefelgelb bis olivengrün sind.

Silber-Quecksilberchlorid, d. h. ein etwas Quecksilberchlorid enthaltendes Hornsilber, kommt nach DOMEYKO (16) in Chile vor. Es ist infolge eines Gehaltes an Eisenoxyd rothbraun. Derselbe hat ein Chlorsilber-Quecksilberjodür von Caracoles und ein Quecksilber-Silberjodür, $Hg_2J_2 \cdot 16AgJ$, von Chanarcillo beschrieben.

In vielen Fahlerzen, Sulfosalzen verschiedener Sulfobasen, ist das Kupfersulfür häufig in wechselnder Menge durch Schwefelsilber ersetzt. So enthält das Fahlerz von Huanchaca in Bolivien 12 bis 13§ Silber. Bei Freiberg hat man in dem Freibergit genannten Fahlerz bis 31§ Schwefelsilber gefunden. Man

unterscheidet auch wohl nach dem Silbergehalt Schwarz-, Grau- und Weissgültigerz; die Farbe hängt indess nicht vom Silbergehalt ab. Erwähnt sei noch der im Jahre 1875 in einer Freiberger Grube entdeckte Argyrodit, in welchem CL. WINKLER das Germanium entdeckt hat, und welcher nach seiner Analyse 73 bis 75% Silber, 0·21% Quecksilber, 17 bis 18% Schwefel, ausserdem noch Arsen, Eisen u. s. w. enthält.

Ausser den eigentlichen Silbererzen giebt es viele silberarme, aber reichlich vorkommende Erze, die selbst, wenn sie nur $\frac{1}{10}$% Silber enthalten, die lohnende Gewinnung desselben gestatten. Hierher gehören die silberhaltigen Blenden, Glanze, Kupferkiese und Fahlerze.

Bleiglanz, PbS, grau von starkem Metallglanz, tesseral, besonders in Hexaëdern und Würfeln krystallisirend, enthält in grossen Krystallen 0·01 bis höchstens 0·1% Edelmetall, während die kleineren Krystalle reicher daran sind. Sein Vol.-Gew. ist 7·4 bis 7·6, seine Härte 2·5. Er findet sich besonders auf Gängen, oft in grosser Mächtigkeit, in verschiedenen Formationen, so z. B. im Kalkgebirge der Sierra Nevada in Spanien. Die schon im Alterthum 200 Jahre v. Chr. Geb. betriebenen Bergwerke von Cartagena, welche in neuerer Zeit wieder betrieben werden, liefern jährlich etwa 50000 Kgrm. Silber neben 25000 Tonnen Blei. Andere reiche Vorkommen sind in England (schon von PLINIUS erwähnt), am Harz, in Westfalen, Nassau, an der Eifel, in Oberschlesien, im Languedoc, Dauphiné, Finistèere, in Ungarn, Böhmen, Sardinien, Chile und überaus reich in den Vereinigten Staaten, wie in Missouri, Iowa, Illinois und Wisconsin.

Zinkblende, Sphalerit, ZnS, tesseral krystallisirend, braun bis schwarz, auch gelb, grün, braunroth diamantglänzend, von der Härte 3·5 bis 4, Vol.-Gew. 3·8 bis 4·2, kommt häufig und reichlich vor, gewöhnlich mit Bleiglanz zusammen, enthält aber weniger Silber als dieser. In Mexiko kommen ausnahmsweise reiche Blenden vor.

Kupferkies, Chalkopyrit, $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$, derb und quadratische Krystalle bildend, messing- bis goldgelb, von der Härte 3·5 bis 4, Vol.-Gew. 4·1 bis 4·3, findet sich häufig auf Gängen und Lagern. Aus den Röstrückständen mancher Kupferkiese wird ausser Kupfer auch Silber gewonnen.

Die Fahlerze, abgesehen von den vorhin genannten, seltenen, silberreichen Varietäten, enthalten 0·5 bis 5% Silber. Sie finden sich auf Erzgängen und in Erzlagern und werden bei reichlichem Vorkommen auf Kupfer, Zink, Silber und Antimon verarbeitet. Wichtige Fundorte sind im Harz, Erzgebirge, Thüringen (Saalfeld), Gablau in Schlesien, Wolfach in Baden, Dillenburg in Nassau, Biedenkopf in Hessen, Moschellandsberg in Bayern, Siegen in Westfalen, Schwaz in Tyrol, ferner in Ungarn, Siebenbürgen, Toskana, Spanien, Cornwallis, Beresowsk am Ural, Chile, Peru, Mexiko, Nevada.

Endlich findet sich Silber vor in Hüttenproducten, wie im Werkblei, im Schwarzkupfer, in Lechen, Ofenbrüchen, Kiesabbränden.

Auch das Meerwasser enthält Silber [MALAGUTI (17)], in 100 Liter etwa 1 Milligrm. Nach FIELD (18) scheidet sich dies Silber in merklicher Menge auf dem Kupferbeschlag der Schiffe ab.

Metallurgische Gewinnung des Silbers (19).

Die eigentlichen Silbererze werden durch Handscheidung möglichst von den Gangarten getrennt. Häufig ist noch eine weitere Aufbereitung nöthig. Nach gehöriger mechanischer Zerkleinerung in Brechmaschinen muss das Verwaschen

sehr sorgfältig geschehen. Das Erzklein wird zunächst auf groben, versetzten Sieben, welche als Rätter eine stauchende, als Trommeln eine rotirende Bewegung ausführen, unter Zuführung von Wasser gereinigt, wobei zugleich eine Classirung nach der Korngrösse stattfindet. Die grösseren Theile werden in Pochwerken zermalmt. Dann kommen die zerkleinerten Massen in Setzmaschinen, wo sich die einzelnen Theile bei ihrem Fall durch Wasser, gleiche Korngrösse vorausgesetzt, gemäss ihrem specifischen Gewicht absetzen, also Silbererz, Bleiglanz zu unterst, Gangart darüber, oder in Schlämmvorrichtungen, wo die leichteren Theile von fliessendem Wasser fortgespült werden. Da das Volumgewicht mancher Silbererze von dem der begleitenden Gangart, Schwerspat z. B. oft nur wenig abweicht, so müssen diese Operationen mit Umsicht ausgeführt werden, und dieselben erfordern oft lange Zeit. Die localen Verhältnisse entscheiden, ob es vortheilhafter ist, den Metallgehalt unter Preisgebung eines mechanischen Silberverlustes stark anzureichern und dadurch bei der Verhüttung an Brennmaterial zu sparen, oder jeden Silberverlust zu vermeiden und infolge dessen ärmere Massen unter Aufwand von viel Brennmaterial zu verschmelzen.

A. Silbergewinnung auf trocknem Wege.

Verbleiung. Die Behandlung der Silbererze mit Blei oder bleiischen Producten beruht auf der Eigenschaft des Bleis, Schwefelsilber unter Bildung von Schwefelblei zu zersetzen und Silber bei der Schmelztemperatur des Bleis (330°) aufzulösen. Auch andere Schwefelmetalle werden theilweise von Blei zersetzt, so dass Kupfer, Antimon, Arsen u. s. w. ebenfalls von dem überschüssigen Blei aufgenommen werden. Der grösste Theil dieser Sulfide verbindet sich aber mit dem entstandenen Schwefelblei zu einem »Stein«, der dann auch etwas Silber enthält und einer abermaligen Entsilberung unterworfen werden muss. Ferner wird Schwefelsilber durch Bleioxyd oder Bleisulfat unter Bildung von silberhaltigem Blei zersetzt:

$$Ag_2S + 2PbO = 2AgPb + SO_2.$$
$$Ag_2S + PbSO_4 = Ag_2Pb + 2SO_2.$$

Silbersulfat wird durch metallisches Blei unter Bildung von Silberblei, Bleioxyd und schwefliger Säure zersetzt:

$$Ag_2SO_4 + 3Pb = Ag_2Pb + 2PbO + SO_2.$$

Aus silberhaltigem Kupfer scheidet Blei das Silber aus, und das leichtflüssige Silberblei kann dann von dem strengflüssigen Kupfer durch einen Schmelzprocess bei geeigneter Temperatur (Saigerung) getrennt werden.

Das durch diese Reactionen erhaltene silberhaltige Blei, das Werkblei, wird, wenn nöthig durch besondere Verfahren an Silber angereichert und sodann der Cupellation unterworfen, wodurch das Blei als Glätte beseitigt wird. Das bei diesem Abtreiben erhaltene Blicksilber enthält noch etwas Blei und wird durch den Raffinirprocess des Feinens von diesem befreit.

I. Darstellung von Werkblei.

1. Eintränkarbeit. Sehr reiche Silbererze werden beim Abtreiben des Werkbleis diesem zugesetzt. So geschieht es z. B. in Andreasberg mit dem Rothgültigerz. Nachdem der Abstrich (Glätte) von dem Bleibad abgezogen ist, werden die reichen Erze »eingetränkt«. Bei starkem Feuer geht ein Röstprocess vor sich, Schwefel, Antimon, Arsen entweichen theils als flüchtige Oxyde, theils bilden sie mit Bleioxyd, Kupferoxyd etc. eine schwarze Schlacke, welche abgestrichen wird, während das Silber vom Blei aufgenommen wird.

2. Einschmelzen in Tiegeln, für reiche Erze gebräuchlich, welche wie die zu Kongsberg, viel gediegenes Silber enthalten. Man schmilzt dasselbe dort mit $\frac{2}{3}$ Blei und etwas Eisendraht (um das vorhandene Schwefelsilber und -blei zu zersetzen) in einem kleinen Flammofen ein. Man rührt dabei wiederholt Kalkstein ein, zieht die Krätze ab und brennt das Silber in gewöhnlicher Weise fein.

3. Verbleiarbeit mit bleihaltigen Zuschlägen. Dies Verfahren wird z. B. in

Andreasberg mit mittelreichen Erzen ausgeübt. Man gattirt die Schmelzmasse so, dass auf 1 Thl. Silber etwa 240 bis 250 Thle. Blei kommen. Die Beschickung enthält z. B. auf 100 Thle. Erzschlich mit rund 1 § Silber 75 Thle. bleiische Zuschläge, 20 Thle. unterharzer Kupferschlacken, 22 Thle. Bleistein und 287 Thle. Bleischlacken. 7·4 Thle. Beschickung werden mit 1 Thl. Coks in runden Schachtöfen niedergeschmolzen. Der dabei entstehende Bleistein ist etwas silberhaltig und wird nach erfolgter Abröstung wieder als Zuschlag benutzt. Das gewonnene Werkblei hält 0·5 bis 2 § Silber.

4. Entsilberung von armen Silbererzen, Dürrerzen. Die Verschmelzung von Dürrerzen mit bleihaltigen Stoffen würde ein zu silberarmes Werkblei ergeben, als dass die Treibarbeit mit Erfolg ausgeführt werden könnte. Man verschmilzt deshalb solche Erze zunächst mit Schwefelkies, wobei sich die vorhandenen Erden verschlacken und das Silber sich in einem wesentlich aus Schwefeleisen bestehenden Rohstein ansammelt. Die Anwesenheit von Kupferkies wirkt dabei vortheilhaft, indem die Silberextraction vollständiger erfolgt und die Schlacke sich leicht von dem Rohstein trennt. Freilich lässt sich das Silber aus einem kupferhaltigen Stein mittelst Bleis weniger gut ausziehen. Schädlich wirkt Schwefelzink, es erschwert die Silberabscheidung und giebt eine strengflüssige Schlacke. Man hat versucht, die Zinkblende durch Eisen oder Magneteisenstein und Kohle zu zersetzen und das Zink zu verflüchtigen; aber die Rohsteinmassen werden dann übermässig eisenreich und müssen vor der Entsilberung concentrirt werden. Um die bei der Rohsteinbildung erfolgende Schlacke leicht flüssig zu machen, muss man, je nach dem, entweder okrige Erze oder andere Basen, oder quarzige Zuschläge geben, so dass eine zwischen Singulo- und Bisilicat liegende Schlacke entsteht.

Der so erhaltene Rohstein wird entweder mit geschmolzenem Blei verrührt (Eintränkarbeit), oder mit rohen oder gerösteten Bleierzen verschmolzen.

5. Verschmelzen silberhaltiger Kupfererze. Silberarme Erze werden vor der Verbleiung wie die Dürrerze einem Rohsteinschmelzen unterworfen. Erze von mittlerem Silbergehalt können sofort verbleit werden. Der silberhaltige Kupferbleistein wird entweder nach voraufgegangener Röstung durch mehrmaliges Schmelzen mit bleiischen Producten weiter entsilbert und der schliesslich erfolgende kupferreiche Stein auf Schwarzkupfer verarbeitet, oder man setzt beim Entsilbern der Leche durch Blei Schwarzkupfer zu (Ungarischer Kupferauflösungsprocess). Das Kupfer zerlegt das in den Lechen enthaltene Schwefelsilber, und das ausgeschiedene Silber geht leicht in das Blei über, während das Kupfer in den Stein geht. Der Kupferstein wird bei genügendem Silbergehalt nochmals entsilbert.

Ueber Verschmelzen silberarmer Bleierze s. d. Art. Blei.

6. Saigerarbeit. Dies ist ein Verfahren zur Entsilberung von silberhaltigem Schwarzkupfer. Statt der Saigerung, die schon von AGRICOLA in seinem Buche »*De re metallica*« beschrieben wird, werden jetzt meistens nasse Processe zur Entsilberung von Schwarzkupfer ausgeführt.

Zur Ausführung der Saigerarbeit wird das Kupfer zunächst kalt oder in glühendem Zustande unter Pochstempeln oder schweren Hämmern zerkleinert, oder dasselbe wird dadurch, dass es geschmolzen in Wasser abgelassen wird, in Granalienform gebracht. Das zerkleinerte Kupfer wird dann mit bleiischen Producten in solchem Verhältniss gattirt, dass beim Verschmelzen des Gemenges eine Legirung von höchstens 11 Thln. Blei und 3 Thln. Kupfer erfolgt; d. h. auf 1 Thl. Silber im Kupfer kommen etwa 500 Thle. Blei. Das Zusammenschmelzen, das Kupferfrischen, erfolgt in kleinen Schachtöfen, Spuröfen, mit unterer Oeffnung, dem Auge, aus welchem die Legirung in den Vortiegel fliesst. Aus diesem sticht man dieselbe durch einen Canal in die Frischpfanne ab, wo man das Erkalten durch vorsichtiges Aufgiessen von Wasser befördert. Dann hebt man in Form von Scheiben die Frisch- oder Saigerstücke ab. Diese werden in geringen Entfernungen von einander auf dem Saigerherd aufgestellt, indem die Zwischenräume mit Holzkohle ausgefüllt werden. Der Saigerherd besteht aus zwei gemauerten Saigerbänken, welche mit Eisenplatten bedeckt sind, so zwar, dass oben zwischen beiden eine schmale Saigerspalte bleibt, welche nach unten sich zu der Saigergasse erweitert. Die Frischscheiben werden noch mit Eisenblechen ringsum bedeckt. Nach dem Anfeuern, mit Holz in der Saigergasse, sickert nun das geschmolzene, silberhaltige Blei durch die Saigerritze und fliesst über die nach vorn geneigte Saigergasse in den Sumpf, von wo es in eiserne Formen ausgekellt

wird. Hierbei bleiben die sogen. Kienstöcke zurück, welche aus einer ziemlich silberfreien Bleikupferlegirung von nahezu der Zusammensetzung $PbCu_2$ bestehen. Die Temperatur darf nicht zu niedrig sein, weil sonst die Kienstöcke zu blei- und silberhaltig sind, auch nicht zu hoch, weil sonst Kupfer in das abgesaigerte Blei geht. Wenn kein Werkblei mehr kommt, werden die Kienstöcke entfernt und entweder direkt auf Kupfer verarbeitet oder erst, um das darin noch enthaltene Silber grösstentheils zu gewinnen, gedarrt. Dies Darren besteht in einem Glühen der Kienstöcke bei Luftzutritt, wobei noch silberhaltiges Blei auf die Oberfläche der Stöcke tritt, wo das Blei dann oxydirt wird und zusammen mit dem Silbergehalt und Kupferoxyd eine Kruste bildet. Diese wird abepickt oder springt von selbst ab, wenn man die glühenden Stücke in kaltem Wasser abschreckt. Man verwendet dieselbe zum Frischen von Schwarzkupfer.

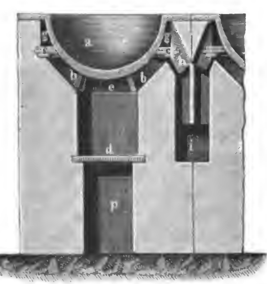
II. Concentration des Silbers im Werkblei.

Das nach den beschriebenen Methoden erhaltene Werkblei ist nicht immer so silberreich, dass es ohne weiteres dem Abtreibprocess unterzogen werden kann. Der Minimalgehalt des Werkbleis an Silber, welcher dasselbe treibwürdig erscheinen lässt, ist verschieden und hängt wesentlich von den Kosten des Verfahrens, besonders denjenigen für Brennmaterial, ab. Im allgemeinen kann man annehmen, dass ein weniger als 0·125 % Silber enthaltendes Blei nicht mehr treibwürdig ist.

Für solche Sorten Werkblei findet eine Concentration des Silbers im Blei statt, die insofern noch Nebenvortheile bringt, als die Verluste an Blei und Silber vermindert werden, das Handelsblei reiner ausfällt, einzelne Metalle, wie Wismuth, Gold, Kupfer, in den Zwischenproducten angereichert werden, so dass sie daraus gewonnen werden können, und die Arbeiter weniger von den giftigen Bleidämpfen zu leiden haben. Die Verfahren, durch welche eine Concentration des Silbers bewirkt wird, sind das Pattinsoniren, das Parkesiren und das Concentrationstreiben, welches letztere zugleich die Treibarbeit umfasst.

1. Der Pattinsonprocess. Dies von H. L. Pattinson in Newcastle-upon-Tyne erfundene Verfahren beruht auf der Eigenschaft des geschmolzenen Werkbleis, bei langsamer Abkühlung Krystalle abzuscheiden, welche ärmer an Silber sind, als das Werkblei war, während demnach der flüssig gebliebene Theil silberreicher ist. Diese Art der Entsilberung lässt sich sehr weit treiben. Erst bei einem Gehalt des entsilberten Bleis unter 0·001 % Silber bringt das Pattinsoniren keinen Vortheil mehr. Andererseits kann man die Anreicherung bis auf 2·5 % Silber noch vortheilhaft bewerkstelligen. Bei höherem Silbergehalt sondert das geschmolzene Blei nicht leicht mehr Krystalle ab, sondern hat die Neigung, durch die ganze Masse zu erstarren.

Sehr unreine Werkbleie werden vor dem Pattinsoniren durch partielles Abtreiben oder Saigern von dem grössten Theil der Verunreinigungen befreit. Gewöhnlich führt man das Polen aus, d. h. man bringt das in einem gusseisernen Kessel befindliche geschmolzene Blei mit Hülfe einer eingesenkten Holzstange in Bewegung. Dadurch erhält die Luft leichten Zutritt, und hierdurch, sowie durch die aus dem Holz entwickelten Wasserdämpfe werden die fremden Bestandtheile oxydirt. Man setzt frisches Blei zu, zieht die gebildete Oxydkruste, die Krätze, ab und wiederholt nöthigenfalls das Verfahren, worauf das Blei sich zum Pattinsoniren eignet.



(Ch. 292.)

Eine Pattinson'sche Batterie besteht aus einer grösseren Anzahl, etwa 13, gusseisernen Kesseln *a* von 1·73 Meter Durchmesser und 0·89 Meter Tiefe (Fig. 292). Jeder Kessel ruht auf Steinen *b*. Der Raum um den Kessel ist durch Steinplatten *c* in zwei Theile getheilt, so dass die Flamme vom Rost *d* aus zunächst in den untern Raum *e* tritt und von da durch eine Oeffnung in der Platte *c* den oberen Kesselrand bei *g* umspült, um dann durch den Canal *h* in

den horizontalen Canal *i* und von hier aus in die Esse zu entweichen. Jeder Kessel hat seine eigene Feuerung *c*, für je zwei Kessel ist ein gemeinschaftlicher Flammenabzug *i* vorhanden.

Das Verfahren ist nun folgendes. Nachdem das Werkblei (von 0·02 % Silber) in den Kessel Nr. 8 eingesetzt und eingeschmolzen ist, werden die entstandenen Oxydkrusten abgezogen, und das Feuer wird beseitigt. Man lässt die Schürthüren offen, um das Abkühlen des Bleibades zu beschleunigen. Zu gleichem Zweck spritzt man etwas Wasser auf das Blei und stösst die erstarrten Bleikrusten in das flüssige Blei nieder. Wenn die Masse breiig geworden ist, so werden die vorher angewärmten schmiedeeisernen durchlöcherten Schöpflöffel senkrecht eingesetzt. Der Löffel wird dann mit den darin bleibenden Krystallen herausgehoben und über einem Fahrbock in den Nachbarkessel (Nr. 9) ausgeleert. In dieser Weise fährt man fort, bis, bei Ausübung der Drittelmethode, $\frac{2}{3}$ des Kesselinhalts in den Nachbarkessel übergeschöpft sind. Alsdann wird das letzte flüssige Drittel, die »Lauge«, in den zur andern Seite liegenden Kessel (Nr. 7) ausgekellt. Die beiden Nachbarkessel werden nun mit Blei von entsprechendem Silbergehalt aufgefüllt; d. h. Kessel Nr. 7 erhält $\frac{2}{3}$ Volumina Blei von 0·04 % Silbergehalt, Nr. 9 $\frac{1}{3}$ Volumen von 0·01 % Silber. Mit beiden Kesseln wird nun wie vorhin verfahren, wobei sich der vorhin entleerte Kessel Nr. 8 wieder anfüllt, indem er aus Nr. 7 die Krystalle, aus Nr. 9 die Lauge empfängt. In dieser Weise fortfahrend, erhält man auf der einen Seite im letzten Kessel (Nr. 13) Krystalle von Armblei mit etwa 0·0007 % Silber, welche hier verschmolzen, dann in Barren gegossen und als Weichblei auf den Markt gebracht werden, auf der andern Seite im Kessel Nr. 1 eine Lauge von Reichblei mit etwa 2·56 % Silber, welche ebenfalls in Barren gegossen wird, die dann zur Treibarbeit kommen.

Man muss bei diesem Verfahren, das u. a. in Freiberg ausgeübt wird, die Temperatur aufmerksam reguliren. Der Betrieb wird auch dadurch gleichförmiger, dass man ziemlich grosse Quantitäten in Arbeit nimmt, eine Kesselfüllung beträgt 100 bis 150 Kgr. Die Handarbeit mit Schöpfkellen hat man auf einigen englischen Hütten durch mechanische Vorrichtungen ersetzt. Statt der beschriebenen Drittelmethode wendet man auch wohl die Achtelmethode an, nach welcher bei der Krystallisation $\frac{7}{8}$ des Kesselinhalts in fester Form übergeschöpft wird. Die Silberanreicherung soll dabei vollkommener ausfallen.

2. Eine Abänderung des PATTINSON-Verfahrens ist der ROZAN-Process, der z. B. in Przibram ausgeübt wird. Hierbei wird Wasserdampf in das Bleibad geblasen. Bei dem dadurch bewirkten Sprudeln des Bleis wird Abkühlung und Krystallisation beschleunigt, und zugleich werden fremde Metalle, wie Zink und Antimon, letzteres infolge des Luftzutritts, oxydirt und können als Oxyde beseitigt werden (20).

3. PARKES' Process; Entsilberung des Werkbleis durch Zink. Dies Verfahren beruht auf der von KARSTEN (21) im Jahre 1842 beobachteten Thatsache, dass geschmolzenes silberhaltiges Blei beim Umrühren mit Zink völlig entsilbert wird, indem sich beim Stehenlassen des Bades eine silberhaltige Zink-Blei-Legirung, der Zinkschaum, auf dem Blei ausscheidet. In Tarnowitz fand man das Verfahren nicht prakticabel, weil es ein zinkhaltiges und darum minderwerthiges Armblei liefert. Auch PARKES, der in England im Jahre 1850 den seinen Namen tragenden Process wieder aufgenommen hatte, fand kein ökonomisches Verfahren zur Raffination des zinkhaltigen Bleis. Dies gelang erst ROSWAG in Spanien im Jahre 1855, der in das geschmolzene Blei Chlorblei einrührte und dadurch das Zink als Chlorzink verflüchtigte. Sodann zeigte sich, dass man das Chlorblei durch ein Gemenge von Bleisulfat und Kochsalz oder Carnallit ersetzen könne, und noch einfacher wurde das Verfahren, als CORDURIÉ zeigte, dass sich das Zink durch Einleiten von überhitztem, selbst gewöhnlichem trocknen Wasserdampf in das Bleibad völlig verflüchtigen lasse.

Auch die Gewinnung des Silbers aus dem Zinkschaum bot Schwierigkeiten dar. PARKES schied die Metalle durch Destillation des Zinks. FLACH führte ein Verfahren ein, nach welchem der Zinkschaum mit basischen Eisenschlacken verschmolzen wurde. Hierbei scheidet sich silberreiches Blei ab, während das Zink theils verflüchtigt, theils verschlackt wird, also nicht leicht wiederzugewinnen ist. Auch die Behandlung des Zinkschaums mit Wasserdampf oder mit Salzsäure gab keine guten Resultate, so dass man neuerdings wieder auf die Destillation zurückgekommen ist.

Nach ILLING beträgt die dem Werkblei zuzusetzende Menge Zink bei einem Gehalt des ersteren von

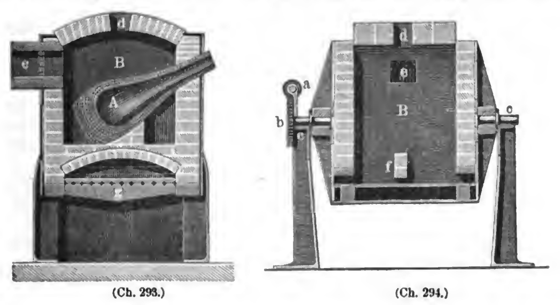
0·025 % Silber : 1¼ % des Werkbleis
0·050 % „ : 1⅓ % „
0·100 % „ : 1½ % „
0·150 % „ : 1⅔ % „
0·300 % }
0·400 % } „ : 2 % „

Das Werkblei wird in grossen, gusseisernen Kesseln eingeschmolzen, welche wie die PATTINSON-Kessel eingerichtet sind. Nach Abzug der entstandenen Krätze wird ein sehr geringer Theil der erforderlichen Zinkmenge zugeführt. Der beim Abkühlen des Metallbades auf der Oberfläche sich bildende Schaum, der sogen. Kupferschaum, enthält alles in dem Werkblei befindlich gewesene Kupfer und auch Gold und wird in diesem Falle für sich auf goldhaltiges Silber verarbeitet.

Sodann wird portionenweise eine grössere Menge Zink zugesetzt, worauf nach jedesmaligem Durchrühren und ruhigem Absetzenlassen an der Oberfläche sich Zinkschaum ansammelt, welcher mit durchlöcherten Kellen abgeschöpft wird. Dies wird fortgesetzt, bis die Bildung von Krusten am Rande des Kessels anzeigt, dass die Abkühlung zu stark geworden ist, worauf von neuem geheizt wird. Zweckmässig verwendet man als Zinkzusatz auch denjenigen Zinkschaum, welcher von den letzten Abschöpfungen aus einem Kessel herrührt und infolgedessen nur wenig Silber enthält.

Der Zinkschaum wird in den Saigerkessel gebracht, an dessen Boden seitlich ein Rohr abzweigt, und hier so weit erhitzt, dass eine strengflüssige Legirung mit weniger Blei ungeschmolzen zurückbleibt, während der grösste Theil des Bleis abfliesst, nur wenig Silber mit fortführend. Dieser Theil wird mit Zink nachentsilbert.

Die im Saigerkessel zurückbleibende Legirung, der Zinkstaub, wird auf Reichblei verarbeitet, welches abgetrieben wird (22). Die Entzinkung wird zweckmässig durch Destillation



(Ch. 293.) (Ch. 294.)

des Zinks bewirkt. Der Schaum kommt in die Graphitretorten *A*, welche in einem von FABER DU FAUR construirten kleinen Kippofen *B* mit Rost *g* am Boden von glühenden Coks umgeben sind. Der Ofen lässt sich mittelst des Getriebes *ab* um die Achsen *c* drehen, so dass der Inhalt der Retorte in noch glühendem Zustande ausfliessen kann. *d* ist die Oeffnung zum Einbringen des Brennmaterials, *e* der zum Schornstein führende Canal, *f* das Auflager für die Retorte. Als Vorlage für Aufnahme der Zinkdämpfe dient eine Vorlage aus Thon, aus der von Zeit zu Zeit das Zink abgestochen, Zinkoxyd und Zinkstaub ausgekratzt wird. Man muss auf Weissgluth erhitzen, damit sich in der Retorte keine Krusten bilden, welche das Entweichen der Zinkdämpfe verhindern können. Sobald kein Zink mehr abdestillirt, wird der Ofen gekippt und das Werkblei in einen Tiegel gegossen, aus welchem es in Formen geschöpft wird. Zweckmässig ist es, den Ofen für Generatorgasfeuerung einzurichten.

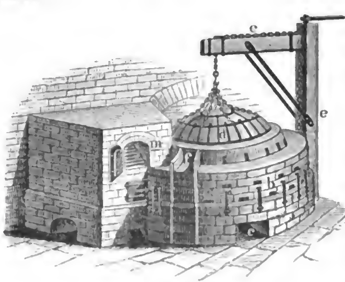
Nach dem Verfahren von CORDURIÉ wird Wasserdampf von 2 Atm. Spannung in das sehr

stark erhitzte Bleibad geleitet, wobei das Zink nebst einem Theil Blei oxydirt wird. Der das Metall enthaltende Kessel wird mit einer gut schliessenden Haube bedeckt, durch welche zwei Dampfleitungsrohre gehen. Das eine derselben ist vertical abwärts gebogen und reicht bis nahe zum Boden des Kessels. Durch das andere, nur eben in das Innere der Haube reichende Rohr wird Wasserdampf geleitet, um den durch Zersetzung des Wassers entstandenen Wasserstoff zu entfernen, damit beim Oeffnen der Thür der Haube keine Explosion eintrete. Oben trägt die Haube ein Abzugsrohr für Wasser, Dampf und die verflüchtigten Metalle.

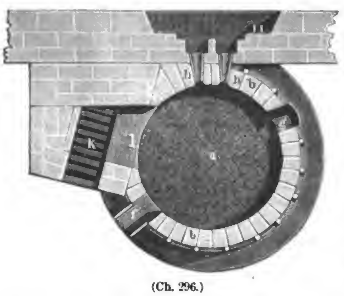
Auch das beim Parkesiren zurückbleibende zinkische Armblei wird mit Hülfe von Wasserdampf gereinigt. Die entstandenen Oxyde des Bleis und Zinks werden durch Verwaschen von einander getrennt.

III. Das Abtreiben des Werkbleis, die Cupellation.

Dieses schon im 16. Jahrhundert in den Silberhütten ausgeübte Verfahren besteht darin, das Werkblei einem oxydirenden Schmelzen zu unterwerfen, wobei das Blei und alle übrigen Metalle des Werkbleis mit Ausnahme des Silbers in Oxyde verwandelt werden. Wenn man für die Beseitigung der letzteren, der Bleiglätte, Sorge trägt, so bleibt das Silber rein zurück.



(Ch. 295.)



(Ch. 296.)

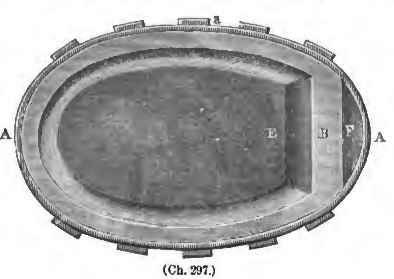
1. Bei der deutschen Treibarbeit wird dieser Process in einem Flammofen ausgeführt, dessen Herdsohle aus einem porösen, keine reducirenden Bestandtheile enthaltenden Materiale besteht. Dasselbe darf nicht rissig werden und muss einen Theil der Glätte mechanisch aufsaugen können. Der deutsche Ofen (Fig. 295) hat einen runden, aus Steinen gemauerten Herd *a*, welcher auf einer muldenförmigen Unterlage aus Schlacken ruht. Der Herd hat zum Fundament eine Grundmauer mit Abzugscanälen *c* für die Feuchtigkeit. Diese etwa 3 Meter Durchmesser haltenden Herde werden von dem Ofenkranz *b* zusammengehalten, welcher ebenfalls Abzugsöffnungen für Feuchtigkeit enthält. Auf dem Kranze ruht über dem Herde die Haube *d*, zum Theil gemauert und mit einer abhebbaren Kuppel aus mit Thon überzogenem Eisenblech versehen. *f* ist das seitlich mit Eisenplatten versehene »Glätteloch«, durch welches die erzeugte Glätte abfliesst. Das »Blechloch« *g* dient zum Eintragen des Werkbleis und zum Ausziehen der Flamme; es ist mit einem auf- und niederschiebbaren Blech versehen und zuweilen mit der Esse und mit den Condensationskammern in Verbindung. Durch die eisernen »Kannen« oder »Formen« *h* tritt die Gebläseluft in den Herd so, dass die Windströme sich in der Mitte desselben kreuzen. Ueber der Feuerbrücke *l* befindet sich das Flammloch, durch welches die Flamme des Brennmaterials (Holz oder Steinkohle) von dem Rost *k* aus in den Ofen gelangt. Das Brennmaterial wird durch das Schürloch *m* eingetragen.

Man beginnt nun die Arbeit mit dem Herdschlagen, dem muldenförmigen Aufstampfen einer einige Zoll dicken Schicht von Asche oder Mergel auf den Steinherd und die Sohle des

Glättloches. Früher wurde zu diesem Zweck Holzasche benutzt, welche vorher durch Auslaugen von den Alkalien befreit wurde. Dies Material ist aber nicht mehr leicht und billig zu beschaffen, und man bedient sich jetzt des Mergels oder eines Gemisches von gepochtem Kalkstein und schwach gebranntem Thon. Der Mergel ist nicht nur billiger als Holzasche, sondern saugt auch weniger Glätte ein. Das Einstampfen wird mittelst eines rechenartigen Geräthes bewirkt.

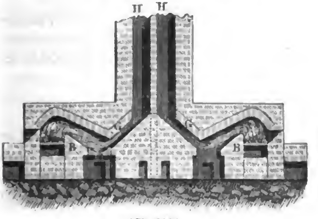
Nach dem Chargiren des Herdes, was zweckmässig nicht auf einmal, sondern nach und nach geschieht, wird zum Schmelzen erhitzt. Dabei scheidet sich zunächst eine Kruste ab, die wesentlich aus Metallsulfiden (PbS, Cu_2S, Ag_2S, Sb_2S_3) besteht und als Abzug durch die Glättgasse entfernt wird, um für sich weiter verarbeitet zu werden. Wenn die Menge des Abzugs gering ist, so lässt man denselben auf dem Metallbade. Dann feuert man stärker bei angelassenem Wind und zieht die anfangs schwarze, später grünliche, schlackenartige Masse, Abstrich genannt, mittelst des Streichholzes durch die Glättgasse ab. Der mittlere Abstrich ist antimonreich und wird auf Hartblei verarbeitet. Wenn die aussfliessende Masse dünnflüssig und gelb wird, ist die Abstrichperiode beendigt, und das nun erfolgende Produkt ist die Glätte, d. h. Bleioxyd. Die Glätte wird nicht mehr abgezogen, sondern dieselbe fliesst, von den Windstrahlen getrieben, durch die Glättgase, in welche man eine Rinne geschnitten hat. Die ausgeflossene Glätte wird theils als »rothe Glätte« in den Handel gebracht, »theils als »Frischglätte« auf Blei verarbeitet. Am Ende der Treibperiode vermag die Glätte das Silber nicht mehr vollständig zu bedecken, sondern bildet nur einen netzartigen Ueberzug (das Blumen). Endlich zertheilt sich auch dieser, und das Silber tritt glänzend hervor (das Blicken). Man stellt dann das Gebläse ab, giesst Wasser auf den Silberkuchen und hebt diesen mittelst einer Schaufel aus dem Ofen. Das Blicksilber wird durch Hammerschläge von mechanisch anhaftenden Verunreinigungen befreit. Der bleiische Herd des Ofens wird ausgebrochen und auf Blei verarbeitet. Das Blicksilber ist nicht völlig rein, sondern enthält noch einige Procente fremder Metalle, namentlich Blei und Kupfer. Durch Wiederholung des Processes in einem kleinern Ofen, das Feinbrennen, wird es von diesen Metallen gereinigt.

Am Ende des Treibprocesses tritt durch Einsaugen von Silberoxyd in den Herd ein Silberverlust ein. Arme Werkbleie unterzieht man deshalb dem Concentrationstreiben, d. h. man treibt nicht bis zum völligen Blicken des Silbers ab, sondern man trägt, im Maasse als sich durch Entfernung der Glätte das Metallbad verringert, Werkblei nach und treibt schliesslich das angereicherte Blei ab.

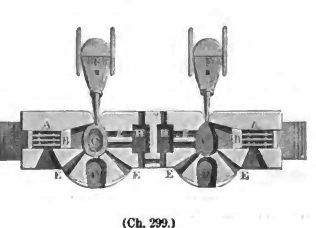


(Ch. 297.)

2. Englischer Treibprocess. Dies Verfahren wird in Oefen ausgeführt, welche kleiner als die deutschen Treiböfen sind, ein flaches, unbewegliches Gewölbe und einen



(Ch. 298.)



(Ch. 299.)

beweglichen Herd (Test) besitzen. Der Test, welcher ausserhalb des Ofens geschlagen und auf Wagen in diesen geschoben wird, besteht aus einem ovalen Eisenring *A* mit Querschienen *a* am Boden, mit welchen derselbe auf einem Tische ruht. Der Raum innerhalb des Ringes wird mit Knochenmehl ausgestampft, aus welchem dann die Vertiefung *E* ausgeschnitten wird. Nachdem der Test auf seinen Platz (*C* in Fig. 299) in den Flammofen geschoben worden ist, lässt man das in einem Eisenkessel geschmolzene Werkblei durch eine Vertiefung *E* (Fig. 299) in *C* einfliessen und erhält dasselbe durch eine von dem Rost *A* über die Feuerbrücke *B* schlagende und durch die Füchse *g* in die Esse *H* abziehende Flamme flüssig. Nach Anlassen des Gebläses *F* bildet sich Glätte auf dem Metall, welche durch eine in dem Rand *B* des Testes eingeschnittene Glättgasse bei *F* (Fig. 299), abläuft in einen im Raume *D* (Fig. 299) stehenden Topf. Gewöhnlich treibt man nicht bis zum Blicken des Silbers ab, sondern erzeugt zunächst durch Concentrationstreiben Blei mit etwa 10 § Silber, worauf die concentrirten Bleie dann zusammen vollends abgetrieben werden. Der Betrieb lässt sich continuirlich gestalten.

3. Feinbrennen des Blicksilbers. Diese Operation ist ein fortgesetzter Abtreibeprocess, wird aber in etwas anderer Weise ausgeführt, als das gewöhnliche Abtreiben. Bisweilen wird das Feinbrennen in den Treiböfen selbst vorgenommen. Man lässt aber die sich bildende Glätte nicht mehr abfliessen, sondern man streut lockere Testmasse auf das Metallbad, welche sich dann mit Bleioxyd vollsaugt und abgezogen wird. Auch andere Metalle werden dabei abgeschieden. Um dies zu befördern, kann es sogar zweckmässig sein, dem Silber wieder etwas Blei zuzusetzen.

a. Das Feinbrennen unter der Muffel wird besonders auf den Unterharzer Hütten ausgeführt. Der Mergel-Test wird in eine eiserne Schale eingeschlagen. Die mit etwa 25 Kilogr. Blicksilber chargirte Schale wird in den Ofen gesetzt und von einem Muffelgewölbe bedeckt, so dass die Schale selbt den Boden der Muffel bildet. Die Muffel wird mit Holzkohlen umgeben. Man feint unter Luftzutritt und unter häufigem Umrühren des Silbers so lange, bis dieses vollkommen spiegelt, und kühlt es dann durch Aufgiessen von Wasser ab. Der Brennmaterialaufwand ist bei diesem Verfahren sehr gross, weil die Erhitzung des Silbers wesentlich nur durch die strahlende Wärme der Muffel bewirkt wird.

b. Das Feinbrennen in Tiegeln erfordert weniger Brennmaterial, und der Silberverlust infolge von Verflüchtigung ist geringer. Man verwendet dazu Graphittiegel oder schmiedeiserne Tiegel. Nach dem Einschmelzen des Silbers streut man Holz- und Knochenasche auf das Metall, doch so, dass der Luft zugängliche Stellen bleiben. Von Zeit zu Zeit wird mittelst eines Schaumlöffels die mit Bleioxyd imprägnirte Testasche abgehoben. Wenn das Silber stark zu spiegeln beginnt, streut man ein Gemenge von Borax und Salpeter auf die Oberfläche, rührt durch, zieht die Schlacke ab und schöpft das nun ganz blanke Silber aus.

c. Flammöfen werden zur Zeit am häufigsten zum Silberraffiniren verwendet. Der Brennstoffverbrauch ist hierbei der geringste, allerdings die Verflüchtigung des Silbers bedeutend. Um diesen Silberverlust möglichst einzuschränken, muss das Blicksilber rasch unter einer Decke von Holzkohlenpulver oder Sägespähnen eingeschmolzen werden. Die Raffiniröfen haben entweder einen beweglichen Herd, ähnlich wie die englischen Treiböfen, oder sie haben feste Herde und bewegliche Hauben. In jenem Falle wird das blanke Silber abgestochen oder durch Umkippen des Herdes ausgeleert. Die grösseren Oefen mit fixem Herd haben hohe Essen, damit die Einschmelztemperatur möglichst rasch erreicht werden kann. Aus diesen Oefen wird das Silber in eiserne Formen ausgekellt. Das beim Abkühlen des Silbers häufig eintretende Spratzen und dadurch bedingten Silberverlust sucht man durch recht langsame Abkühlung zu verhüten, indem man die Formen auf geheizte eiserne Platten stellt; oder man legt ein Stück Kohle auf das Metall, wodurch seine Oberfläche offen gehalten wird.

B. Silbergewinnung durch Quecksilber, Amalgamation.

Das Verfahren beruht darauf, dass Quecksilber mit metallischem Silber leicht ein Amalgam bildet, aus welchem durch Hitze das Quecksilber dampfförmig ausgetrieben wird, und ferner darauf, dass Chlorsilber, in welche Verbindung das Silber übergeführt wird, durch metallisches Eisen oder Quecksilber zu Silber reducirt wird, welches dann von überschüssigem Quecksilber aufgenommen wird.

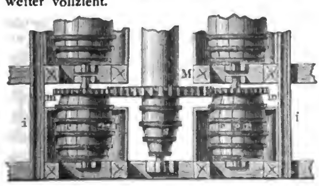
Die Amalgamation wurde zuerst in Mexiko von Bartolomeo de Medina 1557 versucht und 1566 im Grossen ausgeführt. Pera Fernandez de Velasco führte 1574 dies Verfahren in Potosi in Peru ein, wo Corsa de Leca 1586 dasselbe dadurch verbesserte, dass er das Chlorsilber durch Eisen zersetzte. In Europa wurde das Verfahren zuerst in Schemnitz durch von Born 1780 erfolgreich ausgeführt und später von Gellert, sowie von Ruprecht in Freiberg auf einen hohen Grad der Vollkommenheit gebracht.

Man unterscheidet die europäische Fässeramalgamation und die amerikanische Haufenamalgamation. Bei beiden Verfahren wird das in den Erzen oder Hüttenprodukten vorhandene Silber zunächst in Chlorsilber verwandelt, bei ersterem auf trocknem Wege durch Rösten mit Kochsalz, bei letzterem auf nassem Wege durch Eisen- oder Kupferchloridlösung.

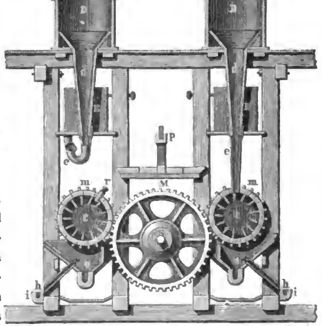
1. Europäische Fässeramalgamation. Diese Methode eignet sich am besten für kiesige Erze, deren Schwefelgehalt so hoch sein soll, dass er bei der Röstung der zu verhüttenden Materialien genügend Schwefelsäure liefert, um das zugeschlagene Kochsalz zu zerlegen. Wenn es an Schwefel mangelt, so wird die nöthige Menge Eisenvitriol zugeschlagen.

Die Erze werden gepocht und gesiebt und so gattirt, dass die Erzpost die für den Silbergehalt erforderliche Menge Sulfide enthält. Die Beschickung enthält dann etwa 10—12 % Kochsalz und 22 bis 26 % Kies. Man röstet in Flammöfen, rotirenden Oefen, Stetefeld's Oefen (24) u. a. Die Röstung zerfällt in mehrere Perioden.

Man röstet zunächst sulfatisirend, indem man unter beständigem Rühren so lange auf Dunkelrothgluth erhitzt, bis das Kochsalz aufhört zu knistern. Man bringt das Röstgut in Haufen, breitet diese wieder aus, zerklopft die Röstklumpen und bringt sie zum gleichmässigen Glühen. Bei diesem Anrösten entwickelt sich schweflige Säure, auch arsenige und antimonige Säure. Alsdann mässigt man das Feuer durch starke Verminderung des Luftzugs, um möglichst viel Sulfate zu bilden, die sich dann mit dem Kochsalz umsetzen. Diese Abschweflungsperiode ist zu Ende (nach etwa 2 Stunden), wenn die Entwicklung der schwefligen Säure aufhört und die Röstpost dunkel wird. Es folgt nun das Gutrösten, wobei man durch Vermehrung des Zuges und Aufgeben frischen Brennmaterials die Temperatur erhöht. Es entwickeln sich Dämpfe von schwefliger Säure, Chlorgas, Chlorwasserstoff, Chlorschwefel und Eisenchlorid, und es bildet sich Chlorsilber und andere nicht flüchtige Metallchloride. Nach etwa ½ bis 1 Stunde hört die Gasentwicklung auf; man nimmt Proben, die man mit Kochsalz- oder Natriumthiosulfatlösung auslaugt, bis kein Chlorsilber mehr gelöst wird, und bestimmt durch Abtreiben das im Rückstande etwa noch vorhandene Silber. Wenn die Rückstände hinreichend arm sind, so zieht man dieselben aus. O. Hoffmann (23) empfiehlt, das ausgezogene Erz in Haufen liegen zu lassen, wobei es stundenlang glühend bleibt und die Chlorirung sich noch weiter vollzieht.



(Ch. 300.)



(Ch. 301.)

Das Röstgut wird nun zerkleinert, gesiebt, das Gröbere vermahlen und wieder gesiebt, und das Mehl kommt nun in starke eichene, mit eiserner Armatur versehene liegende Fässer *c*, von etwa 1 Meter Durchmesser (Fig. 300). Hier findet das Anquicken des Röstgutes statt. Die Fässer sind im Innern mit Holzpflöcken versehen, welche ein gutes Durcheinanderrühren des Quickbreis bewirken. Die Zahnräder *M* der Wasserradwelle *S* (Fig. 301) greifen in gezahnte Ringe *m* auf den Fässern ein,

so dass diese in Rotation versetzt werden können. Aus dem Wasserkasten *E* lässt man 150 Liter Wasser durch ein Rohr in jedes Fass (von etwa 0·5 Cbm. Inhalt), dann aus dem Füllkasten *D* durch die Lutte *d* 500 Kgrm. Erzmehl. Die Lutte endigt in einen Zwillichsack *e*, welcher mit einem in das Spundloch passenden Blechstück versehen ist. Ferner werden etwa 50 Kgrm. Eisenkugeln oder -würfel in jedes Fass gebracht. Dann wird das Spundloch geschlossen, das Fass wird in das Kammrad eingerückt, und man lässt es nun 2 Stunden lang bei 10—12 Umdrehungen in der Minute rotiren. Hierbei entsteht eine Lösung von Kochsalz, Natriumsulfat, Eisenchlorür, Kupferchlorid, Chlorblei, Chlorgold, Chlorantimon etc. Die Kochsalzlauge löst auch das Chlorsilber auf; dies wird aber von dem Eisen sofort unter Bildung von Eisenchlorür und Abscheidung von metallischem Silber zerlegt. Ebenso werden Kupfer, Blei und Gold metallisch ausgeschieden.

Nachdem der Quickbrei eine gleichmässige dünnbreiige Beschaffenheit angenommen hat, lässt man 250 Kgrm. Quecksilber durch die Röhrenleitung *p* und durch ein Gerinne in jedes Fass einfliessen und lässt dasselbe nach dem Verspunden 20 Stunden lang 20—22 Mal in der Minute rotiren. Das metallische Silber vereinigt sich mit dem Quecksilber, und zugleich entsteht zwischen Eisen und Quecksilber ein galvanischer Strom, welcher unter Temperaturerhöhung die Zerlegung des noch vorhandenen Chlorsilbers bewirkt. Nach der angegebenen Zeit rückt man die Fässer aus, füllt sie zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser, lässt sie zur Absonderung des im zähen Quickbrei fein vertheilten Amalgams noch 2 Stunden 8 Mal pro Minute rotiren und stellt sie dann stille, indem der Spund *a* nach unten gerichtet ist. Man öffnet sie dann in der Art, dass man zuerst einen im Spund befindlichen kleinen Eisenzapfen herauszieht und das Amalgam in ein Gefäss oder mittelst eines Schlauches und Rinne *k* und *i* in die Amalgamkammer abfliessen lässt. Dann steckt man den Eisenzapfen wieder ein, öffnet das Spundloch ganz und lässt die Trübe durch ein anderes Gerinne *o* in Waschbottiche ab, wo sich nach dem Aufrühren mit Wasser noch etwas unreines Amalgam absetzt.

Zur Trennung des Amalgams von überschüssigem Quecksilber lässt man dasselbe eine Zeit lang in hohen und engen hölzernen Lutten stehen, wo silberarmes Quecksilber sich unten absetzt, das Amalgam nach oben geht. Dieses wird noch in Zwillichbeuteln abgepresst. Es enthält 84—85 % Quecksilber, 10—12 % Silber, 4—6 % Kupfer, Blei und Antimon.

Das Amalgam wird dann in gusseisernen Retorten, welche mit vier gusseisernen Pfannen, je 50 Kgrm. Amalgam enthaltend, verbunden sind, ausgeglüht, wobei die Quecksilberdämpfe durch den Retortenhals zur Condensation abgeleitet werden. Das zurückbleibende, poröse Tellersilber enthält noch andere Metalle und bedarf noch einer Raffination. Man schmilzt das Metall im Tiegel unter einer Decke von Kohlen ein, bringt nach Wegnahme der letztern das Metall durch Steigerung der Temperatur in treibende Bewegung, zieht die entstehende Schlacke ab und wiederholt dies öfter. Wichtig ist die Entfernung des Antimons durch Oxydation, da dies das Silber spröde macht. Ein so gefeintes Silber enthielt

71·55 % Silber	0·02 % Nickel
28·02 % Kupfer	1·10 % Antimon.
0·16 % Eisen	0·002 % Gold.

Das oben erwähnte Waschbottichamalgam wird wie das gewöhnliche Amalgam für sich ausgeglüht, wobei man Waschbottichmetall von 11—17 % Silber, 86—83 % Kupfer u. s. w. erhält.

2. Amerikanische Haufenamalgamation, Patio-Process. Das Verfahren ist einfacher als die Fässeramalgamation, aber die Silberausbringung ist nicht so vollständig wie bei dieser, und Verluste an Quecksilber infolge Bildung von Kalomel sind erheblich. Die Methode wird in brennstoffarmen Gegenden, wie z. B. in Mexiko, ausgeübt; sie eignet sich besonders für Erze, welche gediegen Silber oder dieses in Verbindung mit Schwefel, Arsen oder Antimon enthalten.

Das gepochte und auf Quetschmühlen *(Arrastras)* gemahlene Erz wird mit *Magistral*, einem Gemisch von Kochsalz und Kupfervitriol, gemengt, indem die Materialien auf dem *Patio*, einem ebenen, runden Platze, einige Stunden lang von Maulthieren durch einander getreten werden. Dann drückt man Quecksilber durch einen Sack über den Haufen, worauf das Treten durch

Maulthiere fortgesetzt und wiederholt unter erneuter Zugabe von Quecksilber die Masse durchgeschaufelt und zu Haufen, *Tortas*, geformt wird.

Nach GRÜTZNER und LAUR (25) finden folgende Reactionen statt.

Das Kochsalz setzt sich mit dem Kupfersulfat um, und das entstandene Kupferchlorid führt das Quecksilber in Chlorür über:

$$2CuCl_2 + 2Hg = Cu_2Cl_2 + Hg_2Cl_2.$$

Das Kupferchlorür zersetzt Schwefelsilber:

$$2Cu_2Cl_2 + Ag_2S = 2Ag + 2CuCl_2 + Cu_2S,$$

worauf das Silber sich mit überschüssigem Quecksilber amalgamirt. Das Kupfersulfür scheidet aus dem Kalomel metallisches Quecksilber aus.

$$Hg_2Cl_2 + Cu_2S = CuCl_2 + CuS + 2Hg.$$

Nach RAMMELSBERG (26) treten zwischen Silbererzen und Kupferchlorid folgende Umsetzungen ein. Es entsteht Chlorsilber

1. aus Kupferchlorid und metallischem Silber:

$$2CuCl_2 + 2Ag = Cu_2Cl_2 + 2AgCl,$$

2. aus Kupferchlorid und Schwefelsilber:

$$2CuCl_2 + Ag_2S = Cu_2Cl_2 + 2AgCl + S,$$

3. aus Kupferchlorür und Schwefelsilber:

$$Cu_2Cl_2 + Ag_2S = 2AgCl + CuS + Cu,$$

4. aus Kupferchlorid und Proustit:

$$4(Ag_3AsS_3) + 12CuCl_2 = 8AgCl + 2Ag_2S + 2CuS + As_2S_3 + 5S + 5Cu_2Cl_2 + 2AsCl_3,$$

5. aus Kupferchlorid und Pyrargyrit:

$$2(Ag_3SbS_3) + 4CuCl_2 = 6AgCl + 2CuS + Sb_2S_3 + S + Cu_2Cl_2,$$

6. aus Kupferchlorür und Silberblende (Pyrargyrit):

$$2(Ag_3SbS_3) + Cu_2Cl_2 = 2AgCl + 2Ag + Ag_2S + Sb_2S_3 + 2CuS.$$

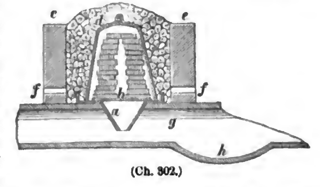
Das Chlorsilber wird dann durch Quecksilber unter Bildung von Amalgam und Kalomel zersetzt:

$$AgCl + 2Hg = HgCl + AgHg.$$

Demnach ist bei der amerikanischen Amalgamation der Verlust an Quecksilber infolge der Bildung von Kalomel um so grösser, je mehr Chlorsilber vorhanden ist.

Durch Verwaschproben erhält man über das Fortschreiten der Amalgamation Aufschluss. Dieselbe dauert zu Zacatecas im Sommer 12—15, im Winter 25 Tage. Zeigt die Probe die richtige Beschaffenheit, so wird das letzte Drittel der erforderlichen Quecksilbermenge (man rechnet auf 1 Thl. Silber etwa 8 Thle. Quecksilber) der Masse incorporirt, wodurch das feste Amalgam verflüssigt wird.

Die Torta wird nun nach vollendeter Amalgamation mit Wasser vermischt und der Brei in Waschbottichen und Herden verwaschen. Die Rückstände, wesentlich aus unzersetzten Metallsulfiden bestehend, werden geröstet und, wenn silberhaltig, wieder amalgamirt. Das unten im Waschbottich abgesetzte flüssige Amalgam wird abgelassen, durch Zwillichbeutel gepresst, und das in diesen bleibende halbfeste Amalgam ausgeglüht. Dies geschieht, indem das in keilförmige Stücke geformte Amalgam kreisförmig auf den Rand und die Querstäbe eines eisernen oder kupfernen Trichters *a* (Fig. 302) gelegt wird, worauf noch mehrere Lagen Amalgam aufgeschichtet werden, die dann von der eisernen Glocke *d* überdeckt werden. Ringsherum wird eine Ziegelmauer *e* mit Zugöffnungen *f* aufgeführt und der Zwischenraum mit Brennmaterial angefüllt. Der Trichter *a* hängt in dem Canal *g*, welcher von einem langsamen Strom Wasser durchflossen wird. Die abdestillirenden Quecksilberdämpfe werden hier verdichtet, und das Quecksilber sammelt sich in der Vertiefung *h* des Canals an.



(Ch. 302.)

3. Die Kesselamalgamation oder der CAZO-Process eignet sich für reiche, besonders gediegen Silber und Chlorsilber enthaltende Erze am besten. In Bottichen von Holz mit

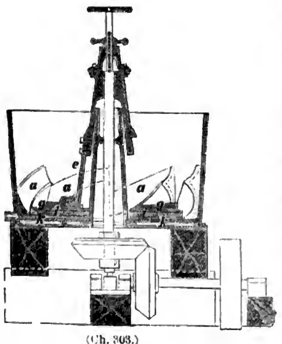
kupfernem Boden, der durch ein Holzfeuer erhitzt wird, wird das Erzmehl mit Wasser erwärmt. Dann wird unter Umrühren Kochsalz und die nöthige Menge Quecksilber zugesetzt, von letzterem nur das Doppelte des Silbergehaltes. Nach Beendigung der Amalgamation wird die Flüssigkeit abgeschöpft, das Amalgam und der zu Boden gegangene Erzschlamm werden — nach Zusatz von Quecksilber, um das Amalgam zu vereinigen — verwaschen. Von dem Rührwerk werden zwei Kupferbarren auf dem Boden des Kessels mitgenommen, wobei Kupferchlorür gebildet wird. Der von KRÖNCKE angegebene Kupferzusatz vermindert den Quecksilberverlust erheblich.

4. Bei dem eigentlichen Kröncke-Process (27) dient eine heisse Kupferchlorürlösung als Magistral, und ausser Quecksilber wird auch metallisches Blei und Zink zugesetzt. Das entstandene Kupferchlorid giebt dann nicht oder weniger zur Bildung von Kalomel, dagegen zur Bildung von Blei- und Zinkchlorid Veranlassung, indem es zu Chlorür reducirt wird. Der Process wird in rotirenden Fässern ausgeführt. Die Kupferchlorürlösung wird gebildet durch Auflösen von Kochsalz in Wasser, Zusatz einer gesättigten Kupfervitriollösung, Einbringen von metallischem Kupfer und Erhitzen durch Dampf.

5. Die amerikanische Pfannenamalgamation eignet sich auch für solche Erze, welche viel Schwefelmetalle führen, wenn diese vorher geröstet werden. Man unterscheidet zwei Arten des Verfahrens. Diejenige, nach welcher die Erze direct verarbeitet werden, nennt man den Washoe-Process, diejenige, für welche die Erze vorher geröstet werden müssen, den Reese-River-Process. Die Namen rühren von den Districten in den Vereinigten-Staaten her, in welchen diese Methoden angewendet werden.

a) Der Washoe-Process (28) wird in gusseisernen Pfannen mit Deckeln, durch welche Dampf eingeleitet werden kann, ausgeführt. Das Erz wird nun mit Quecksilber durch eiserne Läufer innig zusammengerieben, wobei man zur Beschleunigung des Processes Reagentien, wie Kupfervitriol, Kupferchlorid, Eisenvitriol, Alaun, Cyankalium, Natriumamalgam, Kochsalz, Schwefelsäure etc. zusetzt. Auch die Eisentheilchen, welche durch das Pochen und Mahlen in die Masse gelangen, wirken günstig, indem sie das Quecksilber blank erhalten und die Zersetzung der Sulfide, sowie des Chlorsilbers und -quecksilbers unterstützen. Nach Vollendung der Amalgamation lässt man den Inhalt der Pfannen in Sammelbottiche und trennt hier Erz und Amalgam durch Verwaschen.

b) Nach dem Reese-River-Process (29) werden die Erze in BRÜCKNER'schen oder STETEFELD'schen Röstöfen unter Kochsalzzusatz chlorirend geröstet. Die Amalgamirpfannen haben eiserne Böden und hölzerne Seitenwände, eiserne Deckel und direkte Dampfzuleitung. Dem Auffüllwasser setzt man etwas Kalkwasser zur Neutralisirung der Acidität des Röstgutes zu. Der Quickbrei ist anfangs nach der Arbeit der Läufer, welche 75 Umdrehungen pro Minute machen, zähe; nach einigen Stunden verflüssigt man das Amalgam durch Zusatz von mehr Quecksilber.



(Ch. 303.)

Eine für diese Arbeiten bewährte Pfanne von STEVENSON hat folgende Einrichtung. Die vier gebogenenStreicheisen *a* (Fig. 303) werfen das Erz an die Peripherie und den oberen Theil des Bottichs, von wo es wieder unter die Läufer fällt. Da der Läufer *g* seine Bahn nahe dem Mittelpunkte hat, so erfordert seine Bewegung geringen Kraftaufwand. Der Läufer ist mit der Spindel durch vier Verbindungsstücke *e* verbunden; derselbe trägt sechs schwere Schuhe *i*; der Boden *k* besteht aus acht Segmenten. Die Mühle ist mit Dampfboden versehen.

Viele andere, das Amalgamationsverfahren betreffende Vorschläge aus neuerer Zeit sind in Patentschriften niedergelegt (30).

C. Silbergewinnung durch Extraction auf nassem Wege.

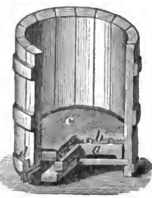
Diese Methoden sind im allgemeinen einfacher, wohlfeiler und rascher auszuführen als die vorigen, verlangen aber Rohmaterialien von bestimmter Reinheit. Um das Silber in löslichen Zustand zu versetzen, geht häufig eine chlorirende Röstung voraus.

1. Augustin'sche Kochsalzlaugerei. Dies Verfahren beruht auf der Löslichkeit des Chlorsilbers in Kochsalzlauge und Fällung des Silbers aus der Chlorsilber-Chlornatriumlösung durch metallisches Kupfer. Es wurde von dem Mansfeld'schen Beamten AUGUSTIN im Jahre 1845 eingeführt.

Das chlorirende Rösten wird in Flammöfen vorgenommen; auf californischen Hütten hat sich dazu ein zweimal geknickter Fortschaufelungsofen bewährt. Da bei Anwesenheit von Antimon mit dem Antimonchlorid zusammen etwas Silber- und Bleichlorid sich verflüchtigt, so empfiehlt LYTE (31) (D. Patent 22131), die oxydirend gerösteten oder rohen Erze in dem Flammen- oder Muffelofen bei 250—400° der Einwirkung von salzsauren Dämpfen auszusetzen, wobei nur Antimonchlorid entweicht. Auch Blei, Zink und Arsen erschweren den Process, da deren flüchtige Chloride auch Chlorsilber und Chlorkupfer zur Verflüchtigung disponiren. Jedenfalls müssen die Röstöfen zur Gewinnung der flüchtigen Produkte mit Flugstaubkammern versehen sein.

Am geeignetsten für die chlorirende Röstung sind silberhaltige geschwefelte Erze und Hüttenprodukte (Kupferstein, Schwarzkupfer), in denen bei der voraufgehenden oxydirenden Röstung Sulfate gebildet worden sind, die sich mit dem Kochsalz dann umsetzen.

Das Röstgut wird in hölzernen Laugebottichen mit Kochsalzlösung extrahirt. Diese Bottiche sind rund oder viereckig und haben einen doppelten Boden (Fig. 304). Der obere *b* besteht aus einer durchlöcherten Holzplatte, welche auf dem Holzkreuz *a* ruht. Dieselbe wird mit Reisig oder Stroh, dann mit einer von einem Reifen gehaltenen Leinewand *c*, welche gut an die Innenwand des Bottichs anschliessen muss, bedeckt. Aus dem Rohr *d* fliesst die Lauge ab.



(Ch. 304.)

Die chlorsilberhaltige Lauge wird dann in Fällbottichen über Kupfergranalien geleitet, wo das Silber niedergeschlagen wird. Die hierbei resultirende Lauge wird zur Ausfällung des gelösten Kupfers über Eisen geführt. Bei der Kochsalzlaugerei verfährt man so, dass man zuerst heisse, concentrirte, dann verdünnte Kochsalzlauge verwendet und schliesslich mit Wasser nachwäscht. Bleihaltige Producte werden zur Entfernung des Chlorbleis zunächst mit heissem Wasser behandelt und dann mit kalter Kochsalzlösung ausgelaugt. Um bei Gegenwart von Gold auch dieses zu extrahiren, wendet man eine mit Chlor gesättigte Kochsalzlösung an.

2. Extraction mit Thiosulfatlösung. Für diese Art der Auslaugung des Silbers und zugleich etwa vorhandenen Goldes sind zwei Salze in Anwendung; das von PERCY vorgeschlagene und zuerst von PATERA in Joachimsthal angewendete Natriumthiosulfat und das von KISS vorgeschlagene Calciumthiosulfat. Man war der Meinung, dass nur das letztere Salz auch das Gold in Lösung zu bringen vermöge. RUSSEL hat indessen gezeigt (32), dass Natriumthiosulfat ebenfalls Gold auflöst und auch Schwefelgold zersetzt; ferner, dass die Lösung des Doppelsalzes Natrium-Kupferthiosulfat sehr leicht Silber auflöst und Silberverbindungen zersetzt, welche von Natriumthiosulfat allein nicht angegriffen werden. Diese Lösung wird als Extrasolution bezeichnet. Beim Mischen concentrirter Lösungen beider Thiosulfate scheidet sich das Doppelsalz als gelber Niederschlag aus, welcher abfiltrirt und in Natriumthiosulfatlösung gelöst wird. Da nun auch das aus Chlorsilber und Natriumthiosulfat entstehende Doppelsalz

$$2AgCl + 3Na_2S_2O_3 = Ag_2S_2O_3 \cdot 2Na_2S_2O_3 + 2NaCl$$

bei weitem leichter löslich ist, als das entsprechende Calciumsalz, so wird besonders die Natriumthiosulfat-Laugerei ausgeübt, deren von RUSSEL angegebene Modification in neuerer Zeit wichtig geworden ist. Da die RUSSEL'sche Extrasolution auch Schwefelsilber zersetzt und löst, was durch Natriumthiosulfat allein nicht geschieht, so ist sein Verfahren auch für Erze anwendbar, welche das Silber als Sulfid oder Sulfosalz enthalten, und es bedürfte hierbei eigentlich gar keiner Röstung, wenn die Erze sehr fein zerkleinert sind. Indessen findet, wie bei dem älteren

Calcium- bezw. Natriumthiosulfat-Verfahren, eine chlorirende, oder wenigstens eine oxydirende Röstung statt.

Das Verfahren nach RUSSEL ist dann weiter das folgende. Das Röstgut wird in Bottichen, ähnlich wie bei der Kochsalzlaugerei, mit erwärmter Natriumthiosulfatlösung ausgelaugt. Dann folgt zur Zersetzung der Schwefel-Silber-Verbindungen ein Nachlaugen mit 30 bis 50° warmer Extrasolution.

Diese Laugen haben auch Blei und Kupfer in Lösung gebracht. Durch Zusatz von Soda wird aus denselben nur Bleicarbonat gefällt. Die von diesem getrennte Lösung wird nun mit Schwefelnatrium versetzt, wodurch Silber, Gold und Kupfer als Sulfide gefällt werden. Die Schwefelnatriumlösung darf kein Aetznatron enthalten. Man bereitet sie durch Erwärmen einer concentrirten Lösung von 100 Thln. Aetznatron mit 66 Thln. Schwefelpulver und Lösen des Sulfids in Wasser.

Die gefällten Metallsulfide werden in einer Filterpresse filtrirt und alsdann in noch feuchtem Zustande in mit Natronsalpeter versetzter Schwefelsäure von 66° B. gelöst. Die dabei entwickelten nitrosen Gase werden in einen von Schwefelsäure berieselten Coksthurm geleitet. Die Lösung wird erwärmt und auf 58° B. verdünnt und dann nach dem Klären in einen mit Wasser gekühlten Bottich abgelassen, wo beim Erkalten Silbersulfat auskrystallisirt. Der Rückstand im Absetzbottich enthält Gold, Bleisulfat und ein wenig Chlorsilber (in Folge Chlorgehaltes der Schwefelsäure). Nach gehöriger Anreicherung an Chlorsilber wird dieser Rückstand mit nitroser Schwefelsäure behandelt, wobei goldhaltiger Schlamm zurückbleibt. Die Silbersulfatkrystalle, welche mit etwas Kupfervitriol gemischt sind, werden in Wasser gelöst, und aus der heissen Lösung wird das Silber durch metallisches Kupfer gefällt.

3. CLAUDET's Verfahren zur Extraction des Silbers (und Goldes) aus Kiesabbränden und armen Erzen (33). Dies Verfahren wird besonders auf die Kiesabbrände spanischer Pyrite angewendet. Die Röstrückstände werden chlorirend geröstet und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgelaugt, wobei Kupferchlorid und Chlorsilber in Lösung gehen. Die Lauge wird mit der vorher bestimmten Menge Jodkalium versetzt, um alles Silber als Jodsilber zu fällen. Dies wird durch Waschen mit verdünnter Salzsäure von Eisen und Kupfer befreit. Der Niederschlag wird mit Wasser übergossen und durch Einlegen von Zink zersetzt. Die dabei entstehende Jodzinklösung wird statt des Jodkaliums benutzt. Der silberreiche, etwas goldhaltige Rückstand enthält auch Bleisulfat.

4. Da in Folge der Bildung von Jodblei u. s. w. hierbei die Jodverluste erheblich sind, so hat TH. GIBB (34) das Verfahren insofern modificirt, dass er statt der Fällung mit dem theuern Jodkalium eine beschränkte Fällung mit Schwefelwasserstoff ausführt, wobei zunächst wesentlich Schwefelsilber mit etwas Schwefelkupfer ausfällt. Der Niederschlag wird geröstet und das Röstproduct mit Kochsalzlösung extrahirt. Die erhaltene Lösung wird mit Kalkmilch gefällt, der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, welche das Kupfer in Lösung bringt, während 9 § Silber als Chlorsilber und etwa 30 § Blei neben Kalk enthaltendem Schlamm zurückbleibt. Aus der kupferhaltigen Lösung wird durch Eisen metallisches Kupfer mit nur sehr wenig Silber ausgeschieden.

5. ZIERVOGEL's Wasserlaugerei. Dies Verfahren ist zwar einfach und billig, aber in der Praxis schwierig correct durchführbar; es verlangt kupferreiche, antimon- und arsenfreie Rohstoffe. Es ist im Mansfeld'schen Bezirk eingeführt, wo es das ältere AUGUSTIN'sche Verfahren verdrängt hat.

Das ZIERVOGEL'sche Verfahren besteht darin, dass man das silberhaltige Material, gewöhnlich Kupferstein, für sich oxydirend röstet, so dass Silbersulfat entsteht, welches dann mit Wasser ausgelaugt wird. Die Bildung des Silbersulfats beim Rösten beginnt erst dann, wenn alles Eisensulfid zu Eisenoxyd und -oxyduloxyd, schwefliger und Schwefel-Säure oxydirt worden ist und das aus dem Kupfersulfid entstandene Kupfersulfat schweflige Säure verliert. Die schweflige Säure geht in Berührung mit der Luft in Schwefelsäure über, welche die Sulfatisirung des Silbers befördert. Bei richtig geleiteter Temperatur hat man schliesslich im Röstproduct: Eisenoxyd, Kupferoxyd und Silbersulfat. Bei zu hoher Temperatur und bei Mangel an Schwefelsäuredämpfen zersetzt sich auch letzteres. Sehr nachtheilig sind Arsen und Antimon, weil sich dann Silberantimoniat und -arseniat bilden, welche Salze in angesäuertem Wasser nicht löslich sind. Nach-

theilig ist auch metallisches Kupfer, da das in diesem enthaltene Silber ebenfalls nicht extrahirt werden kann.

Im Mansfeld'schen werden nach diesem Verfahren Kupfersteine verarbeitet, welche etwa 70 § Kupfer, 0·33 § Silber und 11 § Schwefeleisen enthalten, von anderen Metallen aber frei sind. Die wohl zerkleinerte Masse wird in 3- oder 4-herdigen Flammöfen mit Steinkohlen- oder Gasfeuerung geröstet. Auf dem obersten Herd wird das Röstgut unter fortwährendem Rühren und Krälen bis zum schwachen Erglühen erhitzt, wobei 30 bis 40 § des vorhandenen Schwefels entfernt werden. Nach vierstündiger Röstung darf aus einer Probe kein Silber, sondern wesentlich nur Eisenvitriol in Lösung gehen. Dann wird die Post auf den zweiten Herd geschafft und hier unter beständigem Krälen zur Rothgluth erhitzt. Aus einer Probe wird wesentlich Kupfersulfat gelöst; auch Silber ist in der Lösung in geringem Maasse nachweisbar. Auf diese 3 Stunden dauernde Oxydationsperiode folgt auf dem dritten Herde die Garröstung bei heller Rothgluth. Durch Laugeproben verfolgt man den Gang der Röstung. Die Lösung darf schliesslich nur ganz schwach blau gefärbt sein und muss mit Kochsalzlösung einen starken Niederschlag von Chlorsilber geben.

Das Röstmehl wird dann in den Auslaugebottichen mit 70 bis 80° warmem Wasser übergossen, dann wird erwärmte kupferhaltige Lauge von der Silberfällung, die mit Schwefelsäure versetzt ist, hinzugegeben, und es wird 2 bis 3 Stunden lang ausgelaugt, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Silberreaction mehr zeigt.

Die Lauge gelangt in einen durch eine Scheidewand getheilten Kasten, so dass in die zweite Abtheilung nur klare Flüssigkeit tritt. Diese wird in treppenförmig unter den Kasten aufgestellte Fällbottiche geleitet, auf deren Siebböden sich Kupfergranalien befinden. Das hier ausgeschiedene Silber wird ausgeschaufelt und mechanisch von den Kupferstücken abgestrichen und mit heissem Wasser und verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen.

6. Salpetersäure als Lösungsmittel. Die Anwendung der Salpetersäure zur Silbergewinnung bietet gewisse Schwierigkeiten dar. Wegen des hohen Preises der Säure muss man die bei der Einwirkung derselben auf die Erze entwickelten nitrosen Dämpfe in Salpetersäure überzuführen suchen; ferner greift die Säure besonders in der Wärme, alle gebräuchlichen Materialien, aus welchen die Laugegefässe hergestellt werden können, stark an. Indessen hat sich die von PATERA angegebene Methode zur Gewinnung von Silber, Kobalt und Nickel aus Joachimsthaler Erzen als brauchbar erwiesen.

Die zerkleinerten Erze werden zunächst geröstet, dann mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, welche den grössten Theil des Nickels und Kobalts auflöst. Der Rückstand wird mit verdünnter Salpetersäure unter Einleiten von Wasserdampf behandelt, bis die Entwicklung rother Dämpfe aufhört. Man fällt aus der Lösung, welche Silber, Nickel, Kobalt, etwas Eisen und Arsensäure enthält, das Silber durch Kochsalz aus. Indem man die Flüssigkeit stets in Bewegung erhält, damit das Chlorsilber sich nicht auf dem ungelösten Rückstand niederschlage, wird dieselbe in Klärgefässe abgezogen. Das Chlorsilber wird dann schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und durch hineingebrachtes Eisen zu Silber reducirt.

Die Nickel- und Kobaltlösung wird mit Eisenchlorid versetzt und mit Kalkstein genau neutralisirt, wobei sich basisch arsensaures Eisenoxyd und überschüssiges Eisenoxyd ausscheiden. Aus der Lösung wird nach deren Concentration durch Chlorkalk das Kobalt ausgeschieden und aus der neutralen Nickellauge das Nickel durch Aetzkalk gefällt.

7. Schwefelsäureextraction. Man wendet dies Verfahren wohl zur Entsilberung silberhaltigen Kupfers, z. B. von Münzen, an. Das unter Salpeter umgeschmolzene (wodurch fremde Metalle, namentlich Blei oxydirt werden) Kupfer wird granulirt. Die Granalien werden in einem gusseisernen Kessel, der von einem mit Abzugsrohr für die schweflige Säure versehenen Bleihut bedeckt ist, mit Schwefelsäure von 64° B. behandelt. Die Lösung wird, wenn sie von darin suspendirten Salzen braun erscheint, noch mit Kupfersulfatlösung versetzt und erwärmt, bis die Flüssigkeit klar geworden ist. Dann werden Kupferbleche in dieselbe gehängt, auf welche das gelöste Silber sich metallisch niederschlägt. Das Fällsilber wird ausgewaschen und geschmolzen.

Eine Modification des Verfahrens, bei welcher an Schwefelsäure gespart wird, besteht darin, das Kupfer zu glühen und das gebildete Kupferoxyd in verdünnter Schwefelsäure aufzulösen. Silber und Gold bleiben ungelöst zurück, wenn man während des Lösens in der Wärme einen

Kupferblechstreifen in die Flüssigkeit taucht. Der Rückstand wird zweckmässig durch Abtreiben zu gute gemacht.

In Nagyag werden die tellurhaltigen Silber- und Golderze, welche mit viel Kalkstein gemischt sind, zunächst zur Entfernung des letzteren mit Salzsäure behandelt. Dann wird der Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Die Lösung wird in mit verdünnter Salzsäure gefüllte Bleikästen gegossen, wo sich ungelöstes Gold und gefälltes Chlorsilber absetzt, während Tellur sich löst und dann durch Zink aus der abgeheberten Flüssigkeit gefällt wird.

Noch viele andere Extractionsverfahren sind in neuerer Zeit vorgeschlagen und versucht worden. Ueber diese Verfahren, deren technischer Erfolg noch nicht festgestellt ist, giebt besonders die Patentlitteratur Auskunft.

8. Galvanische Fällung. Seitdem kräftige elektromagnetische Maschinen leicht erhaltbar sind, hat man, wie für die Gewinnung von Kupfer (vergl. Bd. VI., pag. 304 f.), so auch für die des Silbers elektrolytische Verfahren angewendet. Um unreines Blocksilber zu verarbeiten, hängt man dieses als positiven Pol in eine erwärmte Silbersulfatlösung, während die negative Elektrode aus reinem Silberblech besteht. Hier schlägt sich das aus der negativen Elektrode gelöste Silber nieder, die Unreinigkeiten des Rohsilbers, mit ihnen das Gold, setzen sich als Schlamm zu Boden. Beim elektrolytischen Raffiniren von Schwarzkupfer bildet dieses die positive Elektrode, und der Elektrolyt besteht aus Kupfervitriollösung. Während reines Kupfer zum negativen Kupfer-Pol wandert, fallen Silber, Gold und Verunreinigungen als Schlamm zu Boden.

Darstellung von reinem Silber.

Das gefeinte Silber ist noch nicht chemisch rein; es enthält höchstens 99·7 % Silber. Die Spuren von Fremdstoffen, welche ihm noch anhaften, bestehen hauptsächlich aus Kupfer, dann aus Platin, Gold, Quecksilber, Eisen und Schwefel. Die Mengen sind nicht so gross, um die Eigenschaften und den Werth des Silbers erheblich zu verändern, zumal die Anwendung des Silbers, hauptsächlich für Münzen und Silberwaaren, in der Regel in der Form einer Silber-Kupfer-Legirung stattfindet.

Um für besondere Zwecke aus gefeintem oder gemünztem Silber chemisch reines Silber darzustellen, kann man in verschiedener Weise verfahren.

1. Das Silber wird zunächst in reines Chlorsilber übergeführt. Zu dem Zweck wird das Handelsmetall granulirt und dann in verdünnter Salpetersäure aufgelöst. Hierbei bildet sich neben Silbernitrat nicht nur Kupfernitrat, sondern auch die Spuren Platin und Gold, sowie Quecksilber werden unter diesen Umständen als Nitrate in Lösung gebracht, während der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird. Man verdampft die Lösung zur Trockne und erhitzt das rückständige Nitrat bis zum Schmelzen. Bei dieser Temperatur werden die Nitrate und Sulfate der fremden Metalle zerstört, während Silbernitrat zum Theil in Nitrit übergeht. Beim Vorhandensein von Quecksilber muss man das Erhitzen ziemlich lange andauern lassen. Durch Auflösen der Schmelze in Wasser erhält man eine Lösung von reinem Silbernitrat und -nitrit, die man zur Krystallisation bringt. Die Krystalle werden wiederum aufgelöst, und die Lösung wird mit reiner Salzsäure gefällt. Es ist besser diese Säure zur Fällung des Chlorsilbers zu benutzen, als Alkalichloride, welche selten völlig rein zu bekommen sind. STAS schreibt vor (35), die Säure nicht in die Silbernitratlösung zu giessen, weil sonst das ausfallende Chlorsilber nitrathaltig wird, sondern die kalte, auf 1 : 30 verdünnte Silbernitratlösung in reine verdünnte Salzsäure zu giessen, welche in leichtem Ueberschuss vorhanden ist, und dabei gut umzurühren. Der mit kaltem Wasser gut ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet, gepulvert, dann mit Königswasser behandelt und wiederum ausgewaschen. Er enthält dann keine Spur Eisen oder Kupfer.

Um das Chlorid zu Metall zu reduciren, hat GAY LUSSAC (36) empfohlen, ein inniges Gemisch von 100 Thln. Chlorsilber, 70·4 Thln. kohlensaurem Kalk und 4·2 Thln. Russ zu bereiten und dieses in einem Porcellantiegel stark zu glühen. Hierbei tritt folgende Reaction ein:

$$2AgCl + 2CaCO_3 + 3C = 2Ag + CaCl_2 \cdot CaO + 5CO.$$

Nach dem Entweichen des Kohlenoxyds, welches nicht stürmisch eintreten darf, und nach dem Erkalten der Masse schmilzt man das Silber unter dem Calciumoxychlorid zu einem Regulus zusammen, der sich von Schlacke leicht loslösen lässt, und der zweckmässig noch einmal umgeschmolzen wird. Das Metall kann etwas aus dem Kalkcarbonat stammendes Eisen, ferner Kohlenstoff und auch Silicium und Aluminium, aus dem Tiegel herrührend, enthalten. Durch Umschmelzen und Granuliren soll es von diesen Verunreinigungen befreit werden können.

STAS und MARIGNAC haben statt des Calciumcarbonats und der Kohle Natrium- oder Kaliumcarbonat, gemischt mit etwas Salpeter, angewendet. Das noch feuchte Chlorsilber wird mit der Hälfte seines Trockengewichtes an reinem Natriumcarbonat gemischt, und die Masse wird in einer Porcellanschale getrocknet und mit $\frac{1}{8}$ ihres Gewichtes an Salpeter verrieben. Inzwischen hat man einen Porcellantiegel derart in einen hessischen Tiegel gesetzt, dass man den Zwischenraum zwischen beiden mit trockenem Sand ausfüllt, der mit einer Schicht Borax bedeckt wird. Der geschmolzene Borax verhindert später das Umherstreuen des Sandes. Nachdem der Tiegel auf Rothgluth erhitzt worden ist, wirft man das erwähnte Gemisch in kleinen Antheilen in denselben. Es tritt eine lebhafte Reaction ein, nach deren Vollzug man mit dem Eintragen des Gemisches fortfährt. Die in ruhigem Fluss befindliche Masse wird dann mit einem Pfeifenstiel umgerührt, etwas erkalten gelassen und in Wasser oder eine Thonform ausgegossen. Nach aufeinanderfolgenden Waschungen mit verdünnter Schwefelsäure und mit Wasser hat man das Silber in reinem Zustande. Die Hauptreaction ist:

$$2AgCl + Na_2CO_3 = 2Ag + 2NaCl + CO_2 + O;$$

der Salpeter bewirkt die Oxydation der fremden Metalle.

Nach einem von MOHR (37) angegebenen Verfahren mischt man das Chlorsilber mit $\frac{1}{3}$ Colophonium und glüht das Gemisch im Tiegel. Nach Vollendung der Reaction setzt man Borax zu und erhitzt zum Schmelzen. Das Metall enthält etwas Kohlenstoff, was aber nicht schadet, wenn man es zur Darstellung von Silbernitrat benutzen will.

Leicht ausführbar ist die von BERZELIUS, MOHR (38) u. A. empfohlene Reduction des Chlorsilbers auf nassem Wege. Man übergiesst das Chlorsilber mit verdünnter Schwefelsäure und bringt ein Stück reinen destillirten Zinks damit in Berührung. Das so reducirte graue Silber ist allerdings zinkhaltig. Um es zu reinigen, behandelt man dasselbe mit Schwefelsäure, welche das Zink auflöst. Das Metallpulver wird sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und erforderlichenfalls geschmolzen. Oft genügt die einmalige Behandlung nicht, um die Fremdmetalle vollständig zu entfernen. Man wiederholt dann das Verfahren, Lösen in Salpetersäure, Fällen des Silbers als Chlorsilber und Reduction des letzteren mit Zink und Säure, ein zweites Mal.

LEVOL (39) hat vorgeschlagen, das noch feuchte Chlorsilber mit concentrirter Aetznatronlösung zu erhitzen, wobei Chlornatrium und Silberoxyd entsteht. Letzteres wird durch Zusatz von Traubenzucker zu der Lösung leicht reducirt. BÖTTGER (40) reducirte das Chlorsilber durch Erhitzen mit einer Lösung von

1 Thl. Natriumcarbonat und 1 Thl. Stärkezucker in 3 Thln. Wasser. BRUNNER (41) empfahl, die ammoniakalische Lösung von Chlorsilber in eine siedende wässrige Lösung von Stärkezucker und Natriumcarbonat langsam einfliessen zu lassen.

2. Bei Gelegenheit seiner denkwürdigen Atomgewichtsbestimmungen hat STAS noch einige andere Methoden zur Darstellung reinen Silbers angegeben, bei welchen der Weg über Chlorsilber nicht erforderlich ist.

Ein Verfahren besteht darin, eine concentrirte ammoniakalische Lösung von Silbernitrat nach Hinzufügung von Kalilauge bis zur Abscheidung von Knallsilber mit Milchzucker zu versetzen. Nach kurzer Zeit bildet sich in der Kälte ein violetter Niederschlag, der sich alsbald in spiegelndes metallisches Silber umwandelt, wenn die Lösung nicht mehr 10 $\%$ Silbernitrat enthält. Bei grösserem Gehalt bleibt der violette Niederschlag, welcher gewaschen und getrocknet wird. Es ist dies Silber in einem eigenthümlichen Zustand. Beim Erhitzen auf 300 bis 350° wird es unter Glüherscheinung in Silber von dem gewöhnlichen Aussehen verwandelt.

Um aus Münzen, überhaupt aus Kupferlegirungen, reines Silber zu erhalten, löst man nach STAS das Metall in verdünnter Salpetersäure, verdampft die Lösung zur Trockne und erhitzt den Rückstand bis zum Schmelzen des Silbernitrats, wobei etwa vorhandenes Platinnitrat zerstört wird. Nach dem Erkalten löst man die Masse in Ammoniakwasser, filtrirt und verdünnt die blaue Lösung mit Wasser, bis sie etwa $\frac{1}{50}$ ihres Gewichtes an Silber enthält. Man setzt dann schwefligsaures Ammoniak zu und lässt das Gemisch 48 Stunden lang in einem verschlossenen Gefässe stehen. Ein Theil des Silbers scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur in weissen glänzenden Krystallen metallisch aus. Durch Erhitzen auf 60 bis 70° wird das Silber vollständig ausgefällt. Die blaue Lösung wird dabei farblos, indem das Cuprisalz in Cuprosalz übergeht. Nur wenn Nickel oder Kobalt zugegen ist, bleibt die Lösung grünlich oder rosa gefärbt. Das Silber wird sorgfältig ausgewaschen und unter einer Schicht von Borax und Salpeter geschmolzen. Man giesst in eine Zainform, die mit Kaolin ausgekleidet ist. Der Silberzain wird mit Kalilauge behandelt, um anhaftenden Kaolin zu entfernen. Das Metall wird dann zu Blech ausgewalzt und dieses in dünne Stücke zerschnitten. Eisen, welches hierbei auf das Silber gerathen sein kann, wird durch Waschen mit Salzsäure entfernt. Schliesslich wird das Metall mit Wasser gewaschen und getrocknet.

WICKE (49) empfiehlt, die kupferhaltige Silbernitratlösung durch Natriumcarbonat zu fällen und den Niederschlag durch Erhitzen mit Traubenzuckerlösung zu Silber und Kupferoxydul zu reduciren, welch letzteres durch warme Ammoniumcarbonatlösung ausgewaschen wird.

Nach STAS (43) kann man aus einer im Ueberschuss angewandten Lösung von Silbernitrat in 100 Thln. Wasser durch fein vertheilten Phosphor bei längerer Einwirkung in der Kälte Silber ausscheiden, welches durch Digestion mit Ammoniakwasser und Schmelzen mit Borax und Salpeter völlig rein zu erhalten ist.

Durch Fällung des Silbers aus der Nitratlösung mit Hülfe von Kupfer, Aluminium oder Ferroacetatlösung (Eisenvitriol und essigsaures Natrium, KESSLER) erhält man kein ganz reines Metall.

Eigenschaften des Silbers.

1. Physikalische Eigenschaften.

Das Silber **krystallisirt** im tesseralen System und zeigt gewöhnlich die Formen des Würfels, Oktaëders und Rhombendodekaëders. Meistens sind die Krystalle des natürlich vorkommenden Silbers sehr verzerrt.

Künstlich erhält man Silberkrystalle auf elektrolytischem Wege, und zwar in Form sehr kleiner regulärer Oktaëder; durch langsames Erkalten des geschmolzenen Metalls bilden sich grössere, aber undeutliche Krystalle.

Beim Bruch von Silberbarren und sehr alten Silbergegenständen hat man Krystallflächen wahrnehmen können.

Reines Silber zeigt eine **weisse** und sehr glänzende Oberfläche. In fein vertheiltem Zustande, wie man es z. B. durch Reduction des Chlorids mittelst Zinks erhält, ist es ein hellgraues Pulver, das aber unter dem Glättstahl weiss und glänzend wird.

Silber, welches in sehr dünner Schicht auf Glas abgelagert ist, lässt das Licht mit blauer Farbe durchscheinen.

Das Volumgewicht des gegossenen Silbers ist von KARSTEN zu 10·4282, von BRISSON zu 10·474, von FAHRENHEIT zu 10·481, von G. ROSE zu 10·524 bis 10·528 bei 17·4° (bezogen auf Wasser von derselben Temperatur), von MATTHIESSEN zu 10·468 bei 13·2° bestimmt worden; für geschmiedetes giebt BRISSON 10·510, MUSSCHENBROEK 10·50, für gepresstes G. ROSE 10·554 bis 10·567 bei 14° an; das Vol.-Gew. des destillirten ist nach CHRISTOMANOS 10·575, das des mit Eisenvitriol aus der salpetersauren Lösung gefällten nach G. ROSE 10·56 bis 10·62, das des elektrolytisch gefällten 10·53.

Die **Härte** des Silbers liegt zwischen derjenigen des Goldes und des Kupfers, nach der MOHS'schen Scala bei 2·5 bis 3. Um die Härte zu erhöhen, wird das Silber, welches zu Münzen u. s. w. verarbeitet werden soll, mit Kupfer legirt. Auch Zusätze von Eisen, Kobalt und Nickel erhöhen die Härte des Silbers bedeutend.

In Bezug auf **Hämmerbarkeit** und **Dehnbarkeit** steht das Silber nur dem Golde nach. Mit 0·8 Grm. (1 Gran) hat man einen gegen 130 Meter langen Draht herstellen können. Silberfolie lässt sich bis zu einer Dicke von 0·003 Millim. aushämmern.

Die absolute **Festigkeit** pro Qcm. beträgt für gegossenes Silber 2880 Kgrm., für hartgezogenen Draht 3155 bis 4135, für geglühten Draht 1800—1950 Kgrm. Bei Versuchen von BAUDRIMONT (44) zerriss ein Silberdraht von 0·39825 Millim. Durchmesser bei 16° unter folgenden Belastungen: 3528 Grm. bei 0°, 2898 Grm. bei 100°, 2314 Grm. bei 200°. WERTHEIM (45) giebt für hartgezogenen Draht von 1 Quadratmillim. Durchschnitt 29600 Grm., für geglühten Draht 16400 Grm. zwischen 15 und 20° an. Die Festigkeit ist grösser als die des Kupfers, geringer als die des Palladiums.

Die **specifische Wärme** des Silbers ist nach DULONG und PETIT (46) 0·0557 zwischen 0 und 100°; REGNAULT giebt für dasselbe Temperaturintervall 0·05701 an, BUNSEN (47) 0·0559.

Der lineare **Ausdehnungscoëfficient** beträgt etwa 0·00002 für 1° zwischen 0 und 100°. LAVOISIER und LAPLACE fanden 0·0000190974; MATTHIESSEN (48) giebt 0·00001943, FIZEAU (49) 0·00001921 für 40°, 0·00001936 für 50° an. Nach ROBERTS (50) ist der mittlere lineare Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und der Schmelztemperatur des Silbers (etwa 1000°) 0·00003721, der Coëfficient der cubischen Ausdehnung 0·00011164.

Der Schmelzpunkt des Silbers liegt etwa bei 1000°. Genau sind so hohe Temperaturgrade nicht zu bestimmen. PRINSEP giebt 999° an, DANIELL 1024°, POUILLET 1000°, WILSON 1032°, BECQUEREL 960°, RIEMSDIJK 1040°, VIOLLE 954° (calorimetrisch), LEDEBUR (51) 960° (calorimetrisch).

Ganz reines Silber kann längere Zeit hindurch erheblich über seine Schmelztemperatur erhitzt werden, ohne an Gewicht abzunehmen. Wenn es aber mit leichter flüchtigen Metallen, wie Blei, Zinn, Quecksilber, gemischt ist, so werden mit den Dämpfen dieser auch Silberdämpfe fortgerissen. Dies erklärt die Sublimation von Silber in Oefen, in welchen Silberbarren vor der Raffination geschmolzen werden.

Vor dem Knallgasgebläse geräth Silber wie Quecksilber ins Sieden und verschwindet unter Bildung von Oxyddämpfen, die auf kalten Gegenständen einen röthlich gelben Anflug bilden. STAS hat unter Anwendung der Leuchtgas-Sauerstoff-Flamme in einem DEVILLE'schen Kalkofen 50 Grm. reines Silber im Verlauf von 15 Minuten destilliren können. CHRISTOMANOS (52) hat den Versuch in einem ähnlichen Apparat aus Kalk wiederholt und das Vol.-Gew. des destillirten Silbers zu 10 575 bestimmt. Wenn man eine Silber-Kupferlegirung der Destillation unterwirft, so ist das überdestillirende Silber kupferhaltig, und das zurückbleibende Kupfer enthält Silber.

PERSON (53) hat die Schmelzwärme des Treibsilbers zu 21·07 Cal. für 1 Kgrm., also 2·275 Cal. für das Gramm-Atomgewicht (108 Grm.) gefunden; PIONCHON (54) giebt 21·72 bezw. 2·67 Cal. an.

Das Silber ist ein guter Leiter für Wärme und Elektricität. Die Wärmeleitungsfähigkeit verhält sich zu der des Kupfers wie 100 : 73·6 [WIEDEMANN und FRANZ (55)]. Nach H. F. WEBER (56) geht durch eine 1 Millim. dicke Platte, deren beide Seiten um 1° verschiedene Temperatur haben, in der Sekunde pro Cbmillim. 0·1096 Cal. Die elektrische Leitungsfähigkeit, bezogen auf Quecksilber von 0° = 1, ist von W. SIEMENS (57) für hartes Silber zu 57·226, für weiches zu 63 845, von BÉNOIT (58) zu 62·12, von H. F. WEBER (56) zu 62·91 (umgerechnet aus der absoluten Leitungsfähigkeit) bestimmt worden.

Silber reflectirt Licht und Wärme sehr stark, und sein Absorptionsvermögen ist sehr gering. Daher schmilzt Silber nur dann leicht, wenn auch seine Umgebung stark erhitzt ist. Im Focus eines Brennspiegels schmilzt Platin früher als polirtes Silber, obgleich der Schmelzpunkt des Platins der bei weitem höhere ist. Deshalb auch halten silberne Gefässe die Wärme darin enthaltener Flüssigkeiten zurück.

Das Silber zeigt einen charakteristischen hellen Klang.

2. Chemische Eigenschaften.

Das Silber gehört neben Gold, Platin, Iridium zu den »edlen« Metallen, welche durch Erhitzen an trockner Luft sich nicht oxydiren, und deren Oxyde schon durch alleinige Einwirkung der Wärme reducirt werden. Indessen entsteht Silberoxyd, wenn man nach VAUQUELIN Silber auf eine glühende Kohle legt und einen Strom Sauerstoffgas darauf leitet, oder wenn man nach DEVILLE und DEBRAY Silber im Knallgasgebläse erhitzt.

ROSWAG hat die Oxydationsfähigkeit des Silbers vom metallurgischen Standpunkte aus untersucht und gefunden, dass Silber, bis gegen 1000°, also etwas über seinem Schmelzpunkt erhitzt, sich selbst in reinem Sauerstoffgas nicht oxydirt, dass bei beträchtlich höherer Temperatur Silber sich verflüchtigt und dessen Dämpfe an der Luft sich oxydiren, dass Silber in Gegenwart leichter flüchtiger

Metalle aber schon unter 1000°, ja selbst unter seinem Schmelzpunkt in geringer Menge mit verflüchtigt wird.

Geschmolzenes Silber zeigt ein auffallendes Verhalten gegen Sauerstoff, insofern als es, weit unterhalb der Oxydationstemperatur, solchen zu absorbiren vermag. Schon längst wurde beim Abtreibprocess die Beobachtung gemacht, dass das entbleite geschmolzene Metall beim Erkalten während des Festwerdens ein Aufsprudeln infolge einer Gasentwicklung zeigt. Die auf der Oberfläche schon gebildete feste Kruste wird durchbrochen und oft zum Theil fortgeschleudert. Wohl infolge der dadurch entstehenden Unebenheiten nennt SUETONIUS das reine Silber *argentum pustulatum*. Im Jahre 1819 lenkte der Londoner Münzbeamte SAM. LUCAS (59) die Aufmerksamkeit auf diese Erscheinung, die man als Spratzen (franz. *rochage*) bezeichnet, und schrieb sie der Entwicklung von absorbirter Luft oder Sauerstoffgas zu. Auch GAY LUSSAC (60) untersuchte das Phänomen und verglich dasselbe mit der Absorption von Phosphor durch Silber. Er stellte fest, dass nur reines, von Kupfer, Blei und Gold freies Silber Sauerstoff zu absorbiren vermag, und dass es beim Erkalten sein 22 faches Volumen an Gas entwickelt.

Die Erscheinung findet nicht allein mit Silber und Sauerstoff bezw. Phosphor statt; auch geschmolzene Bleiglätte absorbirt Sauerstoff und spratzt beim Festwerden. Ferner soll schweflige Säure von Silber absorbirt werden. DUMAS (61) hat beobachtet, dass glühendes Aluminium und ebenso Magnesium etwas mehr als ihr Volumen Wasserstoff entwickeln. Die Aufnahme von Wasserstoff durch Palladium, sowie Natrium gehört nicht hierher, da in diesen Fällen eine wirkliche Verbindung gebildet wird.

Nach LEVOL verhindert eine kleine Menge Gold nicht das Spratzen des Silbers, sondern es muss die Legirung mindestens zur Hälfte aus Gold bestehen, während schon wenige Tausendstel Kupfer dem Silber diese Eigenschaft nehmen.

Es ist wichtig zu wissen, ob das Silber im Moment des Festwerdens die Gesammtheit des absorbirten Sauerstoffs entlässt oder nicht, denn ein Gehalt an Sauerstoff würde einen Einfluss auf die Bestimmung des Atomgewichts des Silbers ausüben; dieses ist aber für viele andere Atomgewichtsbestimmungen von fundamentaler Bedeutung. DUMAS (63) hat diese Frage in der letzten von ihm herrührenden Arbeit untersucht. Vollkommen gereinigtes Silber wurde in einem Porcellanballon, der mittelst einer Quecksilberluftpumpe luftleer gemacht wurde, auf 400 bis 500° erhitzt, wobei eine Gasentwicklung eintrat. Beim darauf folgenden Erhitzen des Silbers bis zum Schmelzen (1000°) wurde kein Gas mehr entwickelt. Das Gas war reiner Sauerstoff; sein Volumen betrug 57 Cbcm. bei 0° und 760 Millim. Barometerstand für 1 Kgrm. Silber; also auf 3 Vol. Silber kommen etwa 2 Vol. Sauerstoff.

Die Menge des absorbirten Gases wird vergrössert, wenn man das schmelzende Silber einer sehr oxydirenden Atmosphäre aussetzt, indem man z. B. Salpeter auf seine Oberfläche wirft. Unter diesen Umständen wurde bis 174 Cbcm. aus 1 Kgrm. oder etwa 2 Vol. aus 1 Vol. Silber erhalten.

Es geht aus DUMAS' Versuchen hervor, dass das schmelzende Silber etwa sein 24 faches Vol. Sauerstoff absorbirt, dass davon 22 Vol. beim Festwerden entweichen, dass das festgewordene Metall im luftleeren Raum in der Kälte kein Gas ausgiebt, dass es aber bei 400 bis 600° noch langsam 1 bis 2 Vol. verliert, und dass bei Kirschrothgluth die Gasentwicklung aufhört.

Nach BRAUNER (64) ist indessen die von geschmolzenem Silber occludirte Menge Sauerstoff ausserordentlich gering; sie beträgt nur 0·0005 $\frac{0}{0}$.

Man sieht aus dem Vorhergehenden, dass das Silber, dessen Oxyd bei verhältnissmässig niedriger Temperatur in Metall und Sauerstoff zerfällt, und welches beim Schmelzen Sauerstoff absorbirt, ohne anscheinend damit ein Oxyd zu bilden, bei Temperaturen über 1000° wieder Affinität zum Sauerstoff zeigt und Oxyd bildet.

In Weissglühhitze vermag das Silber Wasserdampf zu zerlegen; es erlangt dabei durch Aufnahme des Sauerstoffs die Fähigkeit zu spratzen. Indessen ist das Wasser nach St. CLAIRE DEVILLE unter diesen Umständen bereits theilweise dissociirt, so dass das Silber also freien Sauerstoff absorbiren würde.

Während Sauerstoff selbst bei hohen Temperaturen Silber nicht oxydirt, geschieht dies leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch feuchtes selbst sehr verdünntes Ozon, indem dabei ein schwarzes Silbersuperoxyd sich bildet. Auch Wasserstoffsuperoxyd wirkt oxydirend auf fein vertheiltes Silber.

Silber in fein vertheiltem Zustande wird nach BERTHIER beim Erhitzen mit Braunstein, Mennige, Kupferoxyd, Kupfernitrat und -sulfat, Bleinitrat und -sulfat oxydirt.

Es vereinigt sich direct mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen, Phosphor und Arsen, dagegen nicht mit Stickstoff und Wasserstoff.

Aetzalkali und Alkalicarbonat wirken nicht auf Silber ein. Deshalb schmilzt man zweckmässig Alkalihydrat in silbernen Gefässen.

Wenn man fein vertheiltes Silber mit reiner Salzsäure behandelt, besonders in der Wärme, so tritt in geringem Maasse Wasserstoffentwicklung und Bildung von Chlorsilber ein. Stärker ist die Einwirkung von Königswasser.

Concentrirte Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure greifen beim Erwärmen das Silber unter merklicher Wasserstoffentwicklung an. Beim Verdünnen der Lösung wird das in der Säure gelöste Silberhaloid ausgeschieden. Fluorwasserstoffsäure ist ohne Einwirkung auf Silber.

In mässig verdünnter Salpetersäure löst sich das Silber in der Kälte ohne Aufbrausen, indem sich die Flüssigkeit infolge der Bildung von salpetriger Säure blau färbt; bei erhöhter Temperatur entwickelt sich massenhaft Stickoxydgas. Wenn eine Silber-Goldlegirung auf 1 Thl. Silber mehr als 2½ Thle. Gold enthält, so lässt sich das Silber nicht vollständig durch Salpetersäure auslösen, wohl aber durch heisse concentrirte Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit Alkalibisulfat und Behandeln der Schmelze mit Wasser. Kochende concentrirte Schwefelsäure, nicht verdünnte, löst das Silber unter Entwicklung von schwefliger Säure. Wenn man die Schwefelsäure mit einigen Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd versetzt, so wirkt sie schon in der Kälte lösend. Auch Ferrisulfatlösung für sich löst Silber in der Wärme; beim Erkalten zersetzt sich aber das entstandene Silbersulfat, indem Ferrisulfat wieder regenerirt und Silber als feines krystallinisches Pulver abgeschieden wird.

Wässrige Chromsäure giebt auf blankem Silber augenblicklich einen Ueberzug von purpurrothem Silberchromat, welche Reaction RUNGE zur Unterscheidung echter von unechter Versilberung empfohlen hat.

Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Feuchtigkeit schwärzt Silber sofort unter Bildung von Schwefelsilber. Diese empfindliche Reaction ist die Ursache des Anlaufens von Silberwaaren an der Luft. Ebenso wirken Lösungen von Alkalisulfiden. Die so geschwärzten Gegenstände erhalten ihren Silberglanz

wieder, wenn man sie mit Aetzkalilauge oder einer Lösung von Kaliumpermanganat behandelt.

Schmelzendes Kochsalz greift das Silber an, indem unter Entweichen von Natriumdampf etwas Chlorsilber entsteht, welches sich mit Chlornatrium vereinigt; beim Behandeln der Masse mit Wasser scheidet sich das Chlorsilber aus, ohne dass die Lösung alkalisch reagirt. Kochsalzlösung, und ebenso Chlorkalium- und Salmiaklösung, löst etwas Silber als Chlorid auf, indem die Lösung dabei alkalische Reaction annimmt.

Alle leichter oxydabeln Metalle schlagen das Silber aus seinen Lösungen nieder; Eisenvitriol bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Ferrisulfat.

Die für einige Silberverbindungen beobachteten und berechneten **Bildungswärmen** sind in folgender Tabelle aufgeführt.

Namen	Componenten	Wärmetönung	Beobachter
Silberoxyd	$2Ag + O$	+ 5·9 Cal.	THOMSEN
Silberchlorid	$Ag + Cl$	+ 29·4 „	„
Silberbromid (Br flüssig)	$Ag + Br$	+ 22·7 „	„
„ amorph	$Ag + Br$	+ 20·7 bis 23·7 Cal.	BERTHELOT
Silberjodid (J fest)	$Ag + J$	+ 13·8 Cal.	THOMSEN
„ (J gasf., AgJ kryst.)	„	+ 19·7 „	BERTHELOT
Silberfluorid	$HF + AgHO$	+ 7·3 „	GÜNTZ
Silbersulfid	$2Ag + S$	+ 3·3 „	BERTHELOT
Silberselenid, krystallinisch	$2Ag + Se$	+ 5·2 „	„
„ amorph	„	+ 2·4 „	„
Silbersulfat	$Ag_2O + SO_3$	+ 56 „	„
„	$2Ag + 2O + SO_2$	+ 96·2 „	„
„	$2Ag + S + 4O$	+167·3 „	THOMSEN
Silbernitrat	$2AgO + N_2O_5$	+ 38·4 „	BERTHELOT
„	$Ag + N + 3O$	+ 28·7 „	„
Silbercarbonat	$2Ag + C + 3O$	+122·9 „	THOMSEN

Das **Linienspectrum** des Silbers wird erhalten, wenn kräftige Inductionsfunken zwischen den metallischen Elektroden überspringen. Dies Emissionsspectrum ist gemessen worden von KIRCHHOFF, HUGGINS, THALÈN, MASCART, LOCKYER. Es zeigt Linien im Orange, Gelb, Grün, Blau und Violett. Die lebhaftesten Linien sind die von der Wellenlänge 5464 μμ im Gelb und die von der Wellenlänge 5209 μμ im Grün. LECOQ DE BOISBAUDRAN hat Inductionsfunken von einer Lösung von Silbernitrat überspringen lassen und neben Banden der Verbindung einige Metalllinien erhalten. Nach LOCKYER und ROBERTS zeigen Silberdämpfe bei niedrigster Temperatur ein Absorptionsspectrum mit continuirlicher Absorption im Blau und Grün; bei höherer Temperatur erschien ein streifiges Absorptionsspectrum.

Das **Atomgewicht** des Silbers wurde von BERZELIUS, TURNER, MARIGNAC, MILLON, MAUMENÉ, PELOUZE, DUMAS und besonders genau von STAS (33) bestimmt. Letzerer fand durch Verbrennen von Silber im Chlorstrom 107·679 — auf Wasserstoff bezogen —, durch Fällen von Silberlösung mittelst gasförmigen Chlorwasserstoffs 107·666, durch Fällen von Silberlösung mit wässriger Salzsäure 107·663, durch Fällen von Silberlösung mittelst Chlorammoniums 107·683, durch Reduction von Silbernitrat mittelst schwefliger Säure 107·6725, durch Reduction des Bromats in gleicher Weise 107·647, durch Reduction des Jodats mit schwefliger

Säure und Erhitzen 107·670, durch Synthese des Bromsilbers 107·648, durch Synthese des Jodsilbers 107·656. Die wahrscheinlichste Zahl ist, auf Sauerstoff bezogen, = 6·7456, auf Wasserstoff bezogen, = 107·66. Bei nicht ganz genauen Rechnungen rundet man die letztere Zahl auf 108 ab. In seinen Verbindungen ist das Silber meistens einwerthig; in einigen Verbindungen indessen, wie im Silberoxydul und im Silberchlorür, ist es anscheinend mehrwerthig. Wenn man das Silber als zweiwerthiges Metall annimmt, so würden seine Verbindungen wie die Cupro- und Mercuroverbindungen constituirt sein. Die Dampfdichte einer flüchtigen Silberverbindung ist noch nicht bestimmt worden.

Allotropische Formen des Silbers.

Carey Lea (65) hat beobachtet, dass das Silber in eigenthümlichen isomeren Zuständen auftreten kann. Wenn verdünnte Lösungen von citronsaurem Eisenoxydul und einem Silbersalz gemischt werden, so entstehen tiefrothe Flüssigkeiten. Bei grösserer Concentration ist die Lösung fast schwarz, und es bildet sich ein violettblauer Niederschlag, welcher zu einer metallisch glänzenden blaugrünen Masse eintrocknet. Der Niederschlag wird von reinem Wasser mit tief rother Farbe gelöst. Er besteht aus reinem Silber (Form *A*), nur Spuren von Eisen und Citronensäure enthaltend. Beim Trocknen auf dem Wasserbade geht diese Modification in gewöhnliches weisses Silber über. Wenn man das Waschwasser von dem Niederschlag *A* in eine Lösung von Magnesiumsulfat einfliessen lässt, so erhält man einen dunkelrothbraunen Niederschlag (Form *B*), welcher durch Waschen noch dunkler wird. Derselbe ist ebenfalls reines Silber und gleicht in trocknem Zustande dem Körper *A*. Durch Einwirkung verschiedener Salzlösungen wird der Körper *B* löslich. So löst sich derselbe in Natriumborat mit brauner, in Natrium- oder Kaliumsulfat mit röthlich-gelber, in Ammoniumsulfat mit rother Farbe.

Nach Prange (66) ist die lösliche Form *A* in der wässrigen Lösung als colloidale Substanz enthalten. Die grösste von demselben beobachtete Concentration war die von 4·75 Grm. im Liter. Die Modification *B* erhielt Prange in grösserer Menge, indem die mit Hülfe von Ferrosulfat und Natriumcitrat gefällte Silbernitratlösung durch Decantiren von dem Niederschlag getrennt und dieser in Wasser gelöst wurde. Auf Zusatz von Ammoniumnitrat scheidet sich dann das Silber ab, welches mit Ammoniumnitrat enthaltendem Wasser ausgewaschen wird. Man wäscht schliesslich mit Alkohol und trocknet, alles im Dunkeln ausführend. Das Silber ist dann in Wasser unlöslich.

Eine dritte Modification *(C)* ist in feuchtem Zustande dunkel bronzefarben und trocknet zu einer goldglänzenden Masse ein. Zu deren Darstellung bringt man nach Carey Lea in eine Lösung, welche 200 Cbcm. einer 10proc. Lösung von Silbernitrat, 200 Cbcm. einer 20proc. Lösung von Seignettesalz und 800 Cbcm. Wasser enthält, eine Lösung, welche aus 107 Cbcm. einer 30proc. Lösung von Ferrosulfat, 200 Cbcm. der 20proc. Seignettesalzlösung und 800 Cbcm. Wasser besteht. Es fällt dann ein rothglänzendes Pulver aus, welches rasch schwarz wird, auf dem Filter aber schön bronzefarbig erscheint. Nach dem Auswaschen und Eintrocknen ist die Masse gelb glänzend wie polirtes Gold. Auch dies ist fast reines Silber mit Spuren von weinsaurem Eisenoxyd.

Alle drei Modificationen trocknen, auf Papier oder Glas gestrichen, zu dünnen glänzenden Häutchen ein. Die Formen *B* und *C* werden schon durch gelindes Reiben in feine Pulver verwandelt. Am Sonnenlicht werden die Formen *A* und

B bräunlich, *C* ändert seine röthliche Goldfarbe in die des reinen gelben Goldes, ohne an Glanz zu verlieren.

Die auf Papier oder Glas aufgetragenen Stoffe werden durch Behandlung mit Haloidsalzen, und besonders mit Natriumhypochlorit schön gefärbt und zeigen metallische Reflexe wie Pfauenfedern. Verdünnte Mineralsäuren, sowie Essigsäure, verwandeln diese isomeren Formen in gewöhnliches graues Silber. Auch im Laufe der Zeit und durch Einwirkung von Wärme bei etwa 180° tritt diese Veränderung ein. Das Volumgewicht von *B* wurde zu 9·58, das von *C* zu 8·51 bestimmt.

Bei der Einwirkung von Salzsäure, besonders verdünnter, auf das Silber *C* entsteht ausser gewöhnlichem Silber auch Chlorsilber. Auch die neutralen Chloride üben die gleiche Wirkung aus.

Wenn eine mit einem Ueberzug von *C* versehene und bei 100° getrocknete Glasplatte über einer Flamme erhitzt wird, so erscheint eine grauweisse, runde Fläche, welche von einem starkglänzenden, goldgelben Ring umgeben ist, der etwas lichter als das nicht erhitzte Metall ist. Dies ist eine Zwischenstufe zwischen normalem und allotropischem Silber, welche durch Druck und Reibung keine Aenderung erfährt und durch Ferricyankalium nicht gefärbt wird.

Uebrigens hängt die Farbe des allotropischen Silbers von der Dauer des Auswaschens ab. Je länger gewaschen wird, desto tiefer wird die Farbe, die zuletzt in Kupferroth übergeht.

Hochgespannte Elektricität verwandelt das goldfarbige Silber in weisses, ebenso das Reiben mit einem Glasstab. Die Einwirkung des Lichtes scheint bis zur Bildung der Zwischenstufe stattzufinden. Alle Verbindungen, welche leicht Sauerstoff, Schwefel oder Halogen abgeben, besonders eine 5- bis 10proc. Lösung von Ferricyankalium, rufen auf dem allotropischen Silber die Farben dünner Blättchen hervor.

Endlich hat Carey Lea (67) auch ein blaues Silber in löslichen und unlöslichen Formen entdeckt. Man erhält dasselbe, wenn man eine Lösung von 40 Grm. Natriumhydroxyd und 40 Grm. Dextrin in 2 Liter Wasser zu einer concentrirten wässrigen Lösung von 28 Grm. Silbernitrat allmählich hinzufügt. Die Lösung wird tief schwarz, in Verdünnung roth. Durch verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure wird das Silber (Form *D*) gefällt. Beim Auswaschen gehen nur geringe Mengen davon in Lösung, welche dadurch roth gefärbt wird. Eine geringe Menge Natriumphosphat fällt aus der alkalischen Lösung das Silber mit der Farbe des Kupferrubins, die durch längeres Waschen in Grün übergeht. Auf Papier eingetrocknet, nimmt der Niederschlag lebhaften Metallglanz an. Der Niederschlag enthält organische Substanz, welche durch Auswaschen nicht entfernt werden kann.

Wenn eine Lösung von Gallusgerbsäure in alkalischen Carbonaten mit Silbernitratlösung vermischt wird, so bleibt die Flüssigkeit klar. Verdünnte Säuren fällen daraus das Silber, welches zu einer glänzenden Masse von stahlblauer Farbe eintrocknet. Auch diese Formen sind fähig, vor dem Uebergang in den krystallinischen weissen Zustand in Zwischenzuständen zu verharren.

Muthmann hat aus der rothen Lösung, welche man nach Wöhler (68) durch Reduction von citronensaurem Silberoxyd mittelst Wasserstoffs bei 100° erhält, und in welcher dieser ein Silberoxydulsalz annahm, auf Zusatz einer Säure oder einer Salzlösung einen Niederschlag gefällt, der sich als metallisches Silber erwies. Dieses colloidale Silber soll die rothe Farbe der Lösung, in welcher es nur schein-

bar gelöst, vielmehr suspendirt ist, verursachen. Es kann der rothen Lösung durch Schütteln mit Thierkohle entzogen werden (69).

Nach E. A. SCHNEIDER (70) ist in der durch Reduction von Silbernitrat mittelst citronensauren Eisenoxyduls erhaltenen Lösung colloidales Silber oder, nach einer von GRAHAM angewandten Terminologie, Silberhydrosol gelöst. Das aus den von CAREY LEA angegebenen Lösungen ausgeschiedene prächtig violetblaue Colloid wird vermittelst der Saugwasserpumpen von der Mutterlauge möglichst getrennt. Es löst sich leicht in Wasser mit dunkelbraunrother Farbe. Man kann leicht Lösungen erhalten, welche 20 Grm. Silber im Liter enthalten. Diese Lösung wird mit absolutem Alkohol versetzt, bis eine Coagulation des Silbers eintritt. Man filtrirt die Flüssigkeit durch eine PASTEUR'sche Filterröhre aus unglasirtem Porcellan unter Anwendung eines starken Vacuums. Das Colloid setzt sich dann in reinem Zustande an der Filterwand in bronzeschillernder Kruste ab (71). Dasselbe ist nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol löslich. Dies alkoholische »Organosol« erhält man auch durch Dialyse des Hydrosols in absolutem Alkohol. Eine Lösung, welche in 99·3 Thln. Aethylalkohol und 0·53 Thln. Wasser 0·1746 Thle. Silber enthält, ist bereits in einer 2 Millim. dicken Schicht völlig undurchsichtig, bei genügender Verdünnung im durchfallenden Lichte grün, bei noch stärkerer Verdünnung gelbgrün; im auffallenden Lichte erscheint es violetbraun und getrübt. Beim Abdestilliren des Alkohols aus dem Organosol bleibt das Silber als prächtig goldfarbiger Spiegel zurück.

Aus der wässrigen Lösung, dem Silberhydrosol, wird durch Salzsäure neben metallischem Silber auch Chlorsilber gefällt, aber ohne jede Gasentwicklung, obgleich die Abwesenheit von Sauerstoffverbindungen constatirt wurde. Diese Erscheinung hängt ab von der Gegenwart von Eisensalzen. Enthält das Hydrosol eine genügende Menge Eisenchlorid, so wird das gesammte Silber als Chlorid ausgeschieden (72).

SCHNEIDER hält die Annahme mehrerer allotropischer Modificationen von verschiedener Farbe für unnöthig und vermuthet, dass die Ursache dieser Farben Interferenzerscheinungen seien, welche durch die Grösse der Partikel des colloidalen Silbers bedingt werden.

Verbindungen des Silbers.*)

Silberlegirungen.

Das Silber bildet mit den meisten anderen Metallen Legirungen. Bisweilen liegen die Eigenschaften derselben zwischen denen der Componenten, häufig aber

*) 1) CAMPANI, Nuovo cimento (2) 3, pag. 73; Jahresber. 1870, pag. 373. 2) JOULE, Chem. Soc. Journ. (2) 1, pag. 378; Jahresber. 1863, pag. 281. 3) CROOKEWITT, Jahresber. 1847—48, pag. 393. 4) MALAGUTI u. DUROCHER, Ann. des mines 17, pag. 336. 5) GAY-LUSSAC, Ann. chim. phys. 58, pag. 218. 6) DEBRAY, Compt. rend. 43, pag. 925. 7) TISSIER, Compt. rend. 43, pag. 885. 8) HIRZEL, Jahresber. 1858, pag. 137. 9) TISSIER, Compt. rend. 52, pag. 931. 10) VON BONSDORFF, SCHWEIGG. Journ. 34, pag. 225. 11) CLARKE, GILB. Ann. 62, pag. 373. 12) LAMPADIUS, SCHWEIGG. Journ. 15, pag. 146. 13) LEVOL, Ann. chim. phys. (3) 39, pag. 173. 14) BAUER, Ber. 4, pag. 453. 15) WOOD, Chem. News 6, pag. 135. 16) G. ROSE, POGG. Ann. 23, pag. 181. 17) LEVOL, Ann. chim. phys. (3) 15, pag. 55; 27, pag. 310. 18) LEVOL, Compt. rend. 35, pag. 63. 19) KARMARSCH, DINGL. Journ. 108, pag. 278. 20) LEVOL, Ann. chim. phys. (3) 36, pag. 193. 21) RUOLZ u. FONTENAY, Jahresber. 1855, pag. 851; s. auch BISCHOFF, Das Kupfer und seine Legirungen, Berlin 1865, pag. 292. 22) GRAHAM, Jahresber. 1866, pag. 49. 23) GRAHAM, Compt. rend. 68, pag. 1511; Jahres-

zeigt die Legirung in Bezug auf Härte, Volumgewicht, Glanz u. s. w. eine vom Mittel neue Beschaffenheit. Viele Legirungen, besonders die mit Gold, Kupfer, Blei, Zink und Quecksilber, sind theils für die Gewinnung, theils für die Verarbeitung des Silbers von grosser technischer Wichtigkeit.

1. Amalgame. Ueber das Vorkommen von Silberamalgam in der Natur s. pag. 646. Die Zusammensetzung der natürlichen und künstlich dargestellten Amalgame ist sehr verschieden, da bis zu der durch die Formel Ag_2Hg_3 angegebenen silberreichsten Legirungen das Silber sich in jedem Verhältnisse in Quecksilber zu lösen vermag, wobei würfelförmig krystallisirende Körper erhalten werden können.

Ein Silberamalgam (AgHg) war schon den Alchemisten als Dianabaum, *Arbor Dianae*, bekannt. Man bereitet es, indem man in eine Lösung von 3 Thln. Silbernitrat die concentrirte Lösung von 2 Thln. Mercurinitrat und ein aus 7 Thln. Quecksilber und 1 Thl. Silber bestehendes Amalgam bringt. Letzteres entsteht leicht durch Auflösen von Blattsilber in Quecksilber. Nach Verlauf einiger Tage ist die Flüssigkeit mit einer Menge glänzender, oft mehrere Centim. langer Krystalle erfüllt, die sich zweigartig bis zur Oberfläche der Flüssigkeit ausdehnen.

Während hier Silbernitrat durch Quecksilber zersetzt wird, vermag nach CAMPANI (1) umgekehrt Silber, namentlich fein vertheiltes, gelöstes Quecksilberchlorid, sowie Kaliumquecksilberjodid bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen, wobei sich ebenfalls Amalgam bildet.

JOULE (2) hat eine Anzahl von Silberamalgamen dargestellt, deren Zusammensetzung und Volum-Gewicht er bestimmt hat.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Hg . . .	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Ag . . .	105·2	200·6	230·8	230·4	311·6	212·8	586·6	522·8	87·4
Vol.-Gew. .	14·68	—	—	13·25	12·33	12·49	12·54	11·42	—

ber. 1868, pag. 144. 24) FARADAY, Quart. Journ. of sc. 4, pag. 268. 25) H. VOGEL, Journ. pr. Chem. 87, pag. 288. 26) WÖHLER u. RAUTENBERG, Ann. 114, pag. 119. 27) WÖHLER, Ann. 30, pag. 1. 28) WÖHLER, Ann. 146, pag. 263. 29) H. ROSE, POGG. Ann. 101, pag. 264, 321, 497. 30) WÖHLER, Ann. 101, pag. 363. 31) WELTZIEN, Ann. 142, pag. 105. 32) PILLITZ, Zeitschr. anal. Chem. (1882) 27, pag. 496. 33) NEWBURY, Amer. chem. Journ. 8, pag. 196; Ber. 1886, Ref. pag. 870. 34) MUTHMANN, Ber. 1887, pag. 983. 35) VON DER PFORDTEN, Ber. 18, pag. 1407; 20, pag. 1458. 36) BAILEY, Chem. News 1887, pag. 263. 37) FRIEDHEIM, Ber. 20, pag. 2554. 38) VON DER PFORDTEN, Ber. 21, pag. 3375. 39) FRIEDHEIM, Ber. 21, pag. 307. 40) BAILEY, Journ. Chem. Soc. 51, pag. 466; Ber. 1882, Ref. pag. 360. 41) VON DER PFORDTEN, Ber. 21, pag. 2288. 42) DEBRAY, Compt. rend. 66, pag. 735. 43) WÖHLER, Ann. 146, pag. 264. 44) MOHR, Ann. 66, pag. 65. 45) H. ROSE, POGG. Ann. 85, pag. 904. 46) H. ROSE, Berl. Akad. Ber. 1857, pag. 245. 47) BINEAU, Compt. rend. 41, pag. 509. 48) H. ROSE, POGG. Ann. 85, pag. 317. 49) JOULIN, Bull. soc. chim. (2) 19, pag. 349. 50) WÖHLER, Ann. 30, pag. 4. 51) BÖTTGER, Jahresber. 1863, pag. 284. 52) FISCHER, POGG. Ann. 10, pag. 605. 53) NAQUET, Bull. soc. chim. 1860, 1, pag. 123. 54) BRUCE, Chem. News 50, pag. 208. 55) ABL, Oester. Zeitschr. f. Pharm. 8, pag. 201 (1854). 56) WURTZ, Ann. chim. phys. (3) 30, pag. 453. 57) FISCHER, Journ. pr. Chem. 33, pag. 237. 58) SCHÖNBEIN, Journ. pr. Chem. 41, pag. 321. 59) SCHIEL, Jahresber. 1864, pag. 118. 60) BÖTTGER, Ber. 6, pag. 1398. 61) WALLQUIST, Journ. pr. Chem. 31, pag. 179; BERZ., Jahresber. 5, pag. 78. 62) FISCHER, Journ. pr. Chem. 33, pag. 237. 63) MAHLA, Ann. 82, pag. 289. 64) GMELIN, Jahresber. 6, pag. 105. 65) BERTHELOT, Bull. soc. chim. 34, pag. 138. 66) DUROCHER, Compt. rend. 32, pag. 823.

No. 1—4 wurde durch Berührung von Quecksilber mit kalter Silbernitratlösung hergestellt, No. 5 und 6 mit heisser Silbernitratlösung, No. 7 durch den elektrischen Strom; No. 8 waren Krystalle, die sich auf dem Amalgam No. 7 angesetzt hatten; No. 9 blieb zurück nach einem starken Druck auf das Amalgam No. 8. CROOKEWITT (3) hat aus Silbernitrat und Quecksilber die Amalgame Ag_5Hg_8, Ag_2Hg_2, Ag_2Hg_3, Ag_2Hg_4 dargestellt. Im allgemeinen aber ist es unsicher, bestimmte Formeln für die sehr wechselnd zusammengesetzten Amalgame aufzustellen. Bei den flüssigen Amalgamen, die man als Lösungen fester Amalgame in Quecksilber ansehen kann, ist die Unsicherheit noch grösser.

MALAGUTI und DUROCHER (4) haben beobachtet, dass das flüssige Amalgam, welches man durch Auflösen von einigen Tausendsteln Silber (wenigstens $\frac{1}{400}$) in Quecksilber erhält, eine Art Saigerung erleidet, indem bei lange dauernder Ruhe die oberen Theile silberreicher werden als die unteren. Umgekehrt verhalten sich die flüssigen Gold-Amalgame.

Aus den Amalgamen destillirt beim Erhitzen das Quecksilber ab, der grösste Theil entweicht beim Siedepunkt des Quecksilbers; doch kann nach GAY-LUSSAC (5) das Silber selbst beim Schmelzen etwas Quecksilber zurückbehalten.

Ein Amalgam aus etwa 83 Thln. Quecksilber und 15 Thln. Silber wird zur Versilberung von metallischen und anderen Flächen benutzt.

Aluminium-Silber. Eine Legirung mit 3 % Silber wird von Schwefelwasserstoff nicht angegriffen; sie ist schön weiss und härter als Aluminium. Eine Legirung aus gleichen Theilen beider Metalle hat die Härte der Bronce [DEBRAY (6)]. Die Legirung von 100 Thln. Aluminium und 5 Thln. Silber lässt sich wie Aluminium verarbeiten, ist aber härter und politurfähiger. Dieselbe findet industrielle Anwendung, z. B. zur Herstellung von Waagebalken. Die Legirung von 100 Thln. Silber und 5 Thln. Aluminium ist so hart wie die Münzsilberlegirung [TISSIER (7)].

Durch Zusammenschmelzen von Aluminium und Silber hat HIRZEL (8) folgende Legirungen dargestellt: Ag_4Al, silberweiss, sehr hämmerbar und geschmeidig, an der Luft sich verändernd, Vol.-Gew. 9·376. — Ag_2Al, silberweiss,

67) W. SPRING, Bull. soc. chim. 39, pag. 641; 41, pag. 488, 492; Ber. 17 (1884), pag. 1218; s. auch FRIEDEL, Bull. soc. chim. 40, pag. 526. 68) LAUR, Compt. rend. 95, pag. 38. 69) MARGOTTET, Compt. rend. 85, pag. 1142. 70) SENDERENS, Compt. rend. 93, pag. 152; 104, pag. 175; Ber. 14, pag. 2415. 71) DEBRAY, Cours élém. d. chim. 2, pag. 568. 72) SCHRÖTTER, Jahresber. 1849, pag. 247. 73) LANDGREBE, SCHWEIGG. Journ. 60, pag. 128. 74) EMMERLING, Ber. 1879, pag. 152. 75) FRESENIUS u. NEUBAUER, Zeitschr. f. anal. Chem. 1, pag. 340. 76) POLECK u. THÜMMEL, Ber. 1883, pag. 2435. 77) CURTIUS, Ber. 23, pag. 3023; 24, pag. 3341 (1891). 78) GAY-LUSSAC, Ann. chim. phys. 58, pag. 222. 79) GERHARD u. CAHOURS, Ann. chim. phys. (3) 1, pag. 76. 80) LIEBIG, Ann. 38, pag. 21. 81) BERZELIUS, POGG. Ann. 36, pag. 28. 82) REGNAULT, Ann. 19, pag. 153. 83) PERCY, Silver and Gold, vol. 1, pag. 131. 84) RASCHIG, Ann. 233, pag. 93. 85) BUCHNER, Ber. 1885, Ref. pag. 317. 86) v. BIBRA, Journ. pr. Chem. (2) 12, pag. 55; Ber. 1873, pag. 741. 87) NEWBURY, Amer. chim. Journ. 8, pag. 196; Ber. 1886, Ref. pag. 870. 88) PIERRE, Compt. rend. 73, pag. 1090. 89) B. VOGEL, Chem. Centr.-Bl. 5, pag. 578. 90) THORPE, Chem. News 25, pag. 198. 91) RISSE, Ann. 111, pag. 39. 92) DEBRAY, Compt. rend. 70, pag. 995. 93) WACKENRODER, Ann. 41, pag. 317. 94) FIELD, Jahresber. 1857, pag. 255. 95) STAS, Ann. chim. phys. (5) 3, pag. 180. 96) MILLON, Compt. rend. 56, pag. 309. 97) TERREIL, Bull. soc. chim. 51, pag. 598. 98) CARNELLEY, Journ. chim. soc. 1876, pag. 1, 489. 99) STAS, Compt. rend. 73, pag. 998. 100) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 29, pag. 241. 101) HUNT, Researches on Light, pag. 84. 102) SAHLER, Photogr. Mittheil. 12, pag. 218. 103) CAREY LEA, Photogr. Mittheil. 24, pag. 116, 128, 141, 169, 208, 219. 104) H. ROSE, POGG. Ann. 20, pag. 157. 105) ISAMBERT, Compt. rend. 64,

an der Luft anlaufend, Vol.-Gew. 8·744. — AgAl, silberweiss, sehr porös, wird an der Luft grau, Vol.-Gew. 6·733.

Wenn Schwefelsilber in geschmolzenes Aluminium gebracht wird, so entsteht nach TISSIER (9) unter Verbrennung des meisten Schwefels Silberaluminium und eine etwas Schwefelaluminium enthaltende Schlacke.

Antimon-Silber. Das Mineral Dyskrasit hat ungefähr die Zusammensetzung Ag_6Sb. Es bildet knollige Massen oder silberweisse, meist dunkel angelaufene rhombische Krystalle.

Beim Erhitzen von dunklem Rothgültigerz im Wasserstoffstrome geht Schwefelwasserstoff fort, und es bleibt die Legirung Ag_3Sb [v. BO SDORFF (10)].

Durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile erhält man verschiedene Legirungen, welche weiss, hart und spröde sind. Auch durch Fällen von Silbernitratlösung mit Antimon erhält man spröde, glänzende Blätter von Antimonsilber. Diese Legirungen geben beim Erhitzen an der Luft Dämpfe von antimoniger Säure aus.

Arsen-Silber. Durch Erhitzen von Silberpulver mit Arsen nehmen 100 Thle. Silber etwa 16 Thle. Arsen auf, indem eine stahlgraue, spröde Masse entsteht (GEHLEN). BERTHIER hat durch Erhitzen von Silber mit arseniger Säure und einem Reductionsmittel eine 14·8 § Arsen enthaltende, graue, schmelzbare, durch die Hitze nicht zersetzt werdende Legirung erhalten. Durch Einbringen von Arsen in geschmolzenes Silber kann man verschiedene Legirungen darstellen, von denen die arsenreichen sich leicht durch Erhitzen an der Luft oxydiren.

Barium-Silber. Nach CLARKE (11) entsteht durch Erhitzen von Silber und Baryt vor dem Krystallgebläse eine grauweisse, harte, dehnbare Legirung, die an der Luft alsbald zu Silberoxyd und Baryt zerfällt. Eine ähnliche Verbindung erhielt LAMPADIUS (12) durch Weissglühen von 4 Thln. Silber, 4 Thln. Baryt und 1 Thl. Kohle.

Blei-Silber-Legirungen. Silber und Blei vereinigen sich in allen Ver-

pag. 1259. 106) HORSTMANN, Ber. (1876) 9, pag. 749. 107) STAS, Ann. chim. phys. (5) 3, pag. 289 108) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 29, pag. 244. 109) CARNELLEY, Journ. chim. soc. 1876, 1, pag. 489. 110) POHL, Journ. pr. Chem. 82, pag. 52. 111) DEBRAY, Compt. rend. 70, pag. 995. 112) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 248. 113) H. W. VOGEL, Handbuch der Photographie, 1. Thl., Berlin 1890, pag. 102, 169. 114) MALLARD u. LE CHATELIER, Compt. rend. 97, pag. 102; 99, pag. 157. 115) DEWER u. SCOTT, WIEDEM. Ann. Phys. Beibl. 7, pag. 149. 116) RODWELL, Chem. News 31, pag. 4. 117) MARTIN, SCHWEIGG. Journ. 56, pag. 193. 118) ST. CLAIRE-DEVILLE, Compt. rend. 42, pag. 895. 119) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 23, pag. 89. 120) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 48, pag. 170. 121) TERREIL, Bull. soc. chim. 41, pag. 598. 122) BOULLAY, Ann. chim. phys. (2) 34, pag. 377. 123) BERTHELOT, Bull. soc. chim. 39, pag. 24. 124) SIMPSON, Proc. Roy. Soc. (1878) 27, pag. 120. 125) PREUSS, Ann. 28, pag. 328. 126) JOHNSON, Chem. News 37, pag. 110. 127) FREMY, Ann. chim. phys. (3) 47, pag. 39. 128) GORE, Proc. Roy. Soc. 18, pag. 157. 129) GUNTZ, Ann. chim. phys. (6) 3, pag. 42. 130) PFAUNDLER, Wien. Akad. Ber. 46 (2), pag. 259. 131) MARIGNAC, Ann. des mines (5) 15, pag. 270. 132) BALARD, Ann. chim. phys. (2) 57, pag. 239. 133) STAS, Mém. acad. Belg. 35, pag. 103. 134) MILLON, Ann. chim. phys. (3) 7, pag. 329. 135) VAUQUELIN, Ann. chim. phys. 95, pag. 124. 136) WÄCHTER, Journ. pr. Chem. 30, pag. 321. 137) SÉRULLAS, Ann. chim. phys. (2) 46, pag. 307. 138) MARIGNAC, Ann. des mines (5) 12, pag. 66. 139) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 52, pag. 94. 140) MARIGNAC, Ann. des mines (5) 9, pag 51. 141) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 44, pag. 572. 142) MILLON, Ann. chim. phys. (3) 9, pag. 400. 143) LADENBURG, Ann. 135, pag. 1. 144) LAUTSCH, Journ. pr.

hältnissen. Beide Metalle schmelzen bei unterhalb des Schmelzpunktes des Silbers liegenden Temperaturen zusammen.

LEVOL (13) hat mehrere nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzte Legirungen untersucht.

Die Legirung $Ag_{20}Pb$ mit 91·25 % Silber ist weiss mit grauem Bruch, wenig geschmeidig, zieht sich beim Festwerden stark zusammen.

$Ag_{12}Pb$ mit 86·2 % Silber ist platingrau mit feinkörnigem Bruch, zieht sich beim Erstarren stark zusammen und verändert sich leicht an feuchter Luft.

$Ag_{10}Pb$ mit 83·94 % Silber, graulich weiss, beim Erstarren starke Contraction.

Ag_4Pb mit 67·59 % Silber, bläulich grau, ziemlich geschmeidig, wird durch Schwefelwasserstoff und feuchte Luft rasch angegriffen, schmilzt bei Kirschrothgluth.

Ag_2Pb mit 51·05 % Silber, $AgPb$ mit 34·28 %, Ag_2Pb_3 mit 25·8 %, $AgPb_2$ mit 20·68 %, Ag_2Pb_{15} mit 6·5 %, $AgPb_{10}$ mit 4·94 %, $AgPb_{50}$ mit 1·03 % Silber sind graue Legirungen, die meistens Saigerungserscheinungen zeigen.

Die Legirung $Ag_{10}Pb$ nimmt beim Erhitzen an der Luft eine blau-violette Farbe an. Nahe beim Schmelzpunkt bläht sie sich zu einer blumenkohlartigen Masse auf. Diese Excrescenzen enthalten 83·13 % Silber und 13·5 % Bleioxyd, während die zurückbleibende Legirung aus 68·3 % Silber und 13·7 % Blei besteht.

MATTHIESSEN giebt folgende Volumgewichtszahlen, bezogen auf Wasser von 0° = 1, für Bleisilberlegirungen bei gewöhnlicher Temperatur, an:

Legirung:	Ag_4Pb	Ag_2Pb	$AgPb$	$AgPb_2$	$AgPb_4$	$AgPb_{10}$	$AgPb_{25}$
Vol.-Gew.:	10·8	10·925	11·054	11·144	11·196	11·285	11·334.

Das Blei der Blei-Silberlegirungen verwandelt sich beim Erhitzen an der Luft in Oxyd und disponirt auch die übrigen etwa mit dem Silber vereinigten unedlen Metalle, namentlich Kupfer, sich zu oxydiren und mit dem geschmolzenen Bleioxyd zusammen in eine poröse Unterlage, die sogen. Capelle, zu dringen.

Chem. 100, pag. 65. 145) FERNLUND, Jahresber. 1867, pag. 166. 146) PERSOZ, Ann. 65, pag. 177. 147) V. MEYER, Ann. 171, pag. 23. 148) FISCHER, POGG. Ann. 22, pag. 496. 149) DIVERS, Journ. chem. soc. 9, pag. 85. 150) REYCHLER, Ber. (1883) 16, pag. 2425. 151) LANG, Journ. pr. Chem. 86, pag. 295. 152) HAMPE, Ann. 125, pag. 334. 153) DIVERS, Chem. News 23, pag. 206; Ber. 4, pag. 481. 154) ZORN, Ber. 10, pag. 1306 (1877). 155) VAN DER PLAATS, Ber. 10, pag. 1507. 156) ZORN, Ber. 12, pag. 1509. 157) BERTHELOT u. OGIER, Compt. rend. 96, pag. 30, 84. 158) DIVERS u. TAMASANA HAGA, Journ. chem. soc. 45, pag. 78 (1885). 159) ZORN, Ber. 11, pag. 1630, 2217. 160) POHL, Jahresber. 1851, pag. 59. 161) CARNELLEY, Journ. chem. soc. (1876) 1, pag. 489. 162) KREMERS, POGG. Ann. 82, pag. 497. 163) RUSSEL, Chem. News 28, pag. 277. 164) HOUZEAU, Ann. chim. phys. (5) 1, pag. 374. 165) PELLET, Compt. rend. 78, pag. 1132. 166) BEKETOFF, Compt. rend 79, pag. 1413. 167) SCHOBIG, Journ. pr. Chem. (2) 14, pag. 289. 168) TOLLENS, Ber. 15, pag. 1635. 169) SENDERENS, Compt. rend. 104, pag. 175. 170) H. ROSE, Jahresber. 1857, pag. 256. 171) KANE, POGG. Ann. 20, pag. 153; Ann. chim. phys. (2) 72, pag. 288. 172) MITSCHERLICH, POGG. Ann. 9, pag. 413. 173) MARIGNAC, Ann. des mines (5) 12, pag. 24. 174) REYCHLER, Ber. 16, pag. 990, 2420. 175) H. ROSE, POGG. Ann. 106, pag. 320. 176) DITTE, Ann. chim. phys. (6) 8, pag. 418. 177) RUSSEL u. MASKELYNE, Proc. Roy. Soc. 26, pag. 357. 178) H. ROSE, POGG. Ann. 102, pag. 436. 179) RISSE, Ann. 111, pag. 43. 180) RICHE, Ann. 111, pag. 39. 181) HOFMANN, Phil. Transact. (2) 1, pag. 29. 182) KREMERS, Journ. pr. Chem. 71, pag. 54. 183) STÜRENBERG, Arch. Pharm. (2) 143, pag. 112. 184) WELTZIEN, Ann. 95, pag. 127. 185) POLECK u. THÜMMEL, Arch. Pharm. (3) 22, pag. 1. 186) HERSCHEL,

Hierauf beruht die metallurgische Anwendung dieser Legirungen; s. Abtreibprocess, pag. 654.

Wird dünn ausgewalztes Silberblei der Einwirkung von Essigsäuredämpfen, Kohlensäure und Luft ausgesetzt, so verwandelt sich das Blei in Bleiweiss, welches in verdünnter Essigsäure gelöst werden kann, während fast reines Silber zurückbleibt [BAUER (14)].

Cadmium-Silber. Die aus 2 Thln. Silber und 1 Thl. Cadmium gebildete Legirung ist hämmerbar, hart und zähe; ähnlich die aus gleichen Theilen der Metalle bestehende; die aus 1 Thl. Silber und 2 Thln. Cadmium ist sehr spröde. [WOOD (15)].

Eisen-Silber. Beide Metalle vereinigen sich leicht durch Zusammenschmelzen. Eisen, welches nur $\frac{1}{80}$ Silber enthält, ist sehr hart und von dichterem Gefüge als reines Eisen. Aus diesen Legirungen kann man durch Cupellation mit Blei das Eisen nicht wieder ausscheiden; man muss mit Borax und Salpeter oder mit Schwefelblei zusammenschmelzen und das entstehende Silberblei abtreiben.

Gold-Silber kommt als güldisch Silber und Elektrum in der Natur vor. Nach G. ROSE sind hierbei bestimmte Verbindungsverhältnisse nicht vorhanden, da Gold und Silber einander isomorph sind.

Gold wird durch einen Gehalt an Silber härter, klingender und leichter schmelzbar, und seine Farbe geht durch blassgelb in weiss über. Ein geschmolzenes Gemisch von Gold und Silber, in dem ersteres nicht überwiegt, zeigt beim Erstarren die Erscheinung des Spratzens [G. ROSE (16), LEVOL (17)]. Setzt man zu geschmolzenem Silber mindestens das gleiche Gewicht Gold, so entweicht der vom Silber absorbirte Sauerstoff unter lebhaftem Aufbrausen (LEVOL).

Nach LEVOL (18) sind die Legirungen $AuAg$, $AuAg_2$, $AuAg_4$ und $AuAg_{20}$ homogene beständige Verbindungen.

Nach FOURNET lassen sich Gold und Silber weit unter der Schmelztemperatur

Edinb. Phil. Journ. 1, pag. 26; 2, pag. 154. 187) LENZ, Ann. 40, pag. 91. 188) H. ROSE, POGG. Ann. 33, pag. 240. 189) MUSPRATT, Ann. 50, pag. 286. 190) GEITNER, Jahresb. 1864, pag. 142. 191) BERTHIER, Ann. chim. phys. (3) 7, pag. 82. 192) STAS, Nouvelles rech. sur le los des propert multiples, 1865. 193) GMELIN's Handb. d. anorgan. Chem. 3, pag. 968. 194) SVENSSON, Ber. 4, pag. 714. 195) HEEREN, POGG. Ann. 7, pag. 191. 196) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 58, pag. 298. 197) GAY LUSSAC, Journ. pr. Chem. 11, pag. 70. 198) WENZEL, POGG. Ann. 82, pag. 136. 199) KREMERS, POGG. Ann. 92, pag. 499. 200) C. SCHULTZ, POGG. Ann. 133, pag. 137. 201) H. ROSE, POGG. Ann. 53, pag. 463. 202) CHURCH u. NORTHCOTE, Chem. News 9, pag. 155. 203) THOMSEN, Ber. 2, pag. 598. 204) MITSCHERLICH, POGG. Ann. 12, pag. 138. 205) G. ROSE, POGG. Ann. 18, pag. 66. 206) OPPENHEIM, Journ. pr. Chem. 71. 207) WARRINGTON, Ann. 27, pag. 12. 208) RAUTENBERG, Ann. 114, pag. 119. 209) SVANBERG u. STRUVE, Jahresb. 1847—48, pag. 412. 210) DEBRAY, Compt. rend. 66, pag. 735. 211) WIDMANN, Bull. soc. chim. 20, pag. 65. 212) MITSCHERLICH, POGG. Ann. 25, pag. 301. 213) KLOBB, Compt. rend. 103, pag. 284. 214) JOULIN, Ann. chim. phys. (4) 30, pag. 255. 215) KREMERS, POGG. Ann. 85, pag. 248. 216) LASSAIGNE, BERZ. Jahresb. 29, pag. 132. 217) SCHULTEN, Compt. rend. 105, pag. 811. 218) H. ROSE, POGG. Ann. 85, pag. 314. 219) H. ROSE, POGG. Ann. 19, pag. 153. 220) H. ROSE, POGG. Ann. 88, pag. 482. 221) JOULIN Ann. chim. phys. (4) 30, pag. 273. 222) PHILIPP, Ber. 16, pag. 749. 223) LASSAIGNE, Pharm. Centr.-Bl. 1850, pag. 121. 224) SCHWARZENBERG, Ann. 65, pag. 162. 225) JOLY, Compt. rend. 113, pag. 1071. 226) JOLY, Bull. soc. chim. 45, pag. 417. 227) HURTZIG u. GEUTHER, Ann. 111, pag. 160. 228) H. ROSE, POGG. Ann. 76, pag. 1. 229) FLEITMANN u. HENNEBERG,

zu einem damascirten Metall zusammenschweissen, wobei an den Berührungsstellen der Metalle sich eine wirkliche Legirung bildet. MATTHIESSEN hat die Dichtigkeit einiger Gold-Silberlegirungen bestimmt:

Legirung	Au_6Ag	Au_4Ag	Au_2Ag	$AuAg$	$AuAg_2$	$AuAg_4$	$AuAg_6$
Vol.-Gew.	18·401	17·540	16·354	14·870	13·432	12·257	11·760

Iridium-Silber. Legirungen zwischen beiden Metallen entstehen nur schwierig; sie sind weiss und hämmerbar. Salpetersäure löst daraus das Silber auf.

Kalium-Silber entsteht, wenn man Kalium in geschmolzenes Silber bringt. Wasser zieht Kali aus der Verbindung (DAVY). Dass durch Erhitzen von Silber, Kali und Kohle eine Legirung entstehe, ist zweifelhaft.

Kupfer-Silber. Kupfer scheint sich mit Silber in beliebigem Verhältnisse vereinigen zu können. Die Legirungen sind weiss, so lange der Kupfergehalt 50% nicht übersteigt; bei grösserem Kupfergehalt wird die Farbe mehr und mehr roth.

Ein Zusatz von Kupfer macht das Silber härter, zäher, klingender, weniger der Abnutzbarkeit unterworfen, ohne dass die Dehnbarkeit und Politurfähigkeit wesentlich vermindert wird. Das zu Münzen und sonstiger Verarbeitung bestimmte Silber wird deshalb immer mit Kupfer legirt.

Die Silber-Kupferlegirungen sind im allgemeinen leichter schmelzbar als reines Silber, obgleich der Schmelzpunkt des Kupfers etwas höher als derjenige des Silbers liegt. Das Volumgewicht ist immer etwas geringer als die durchschnittliche Dichtigkeit beider Metalle (Vol-Gew. des Kupfers 8·93, des Silbers 10·47). KARMARSCH (19) giebt folgende Volumgewichtszahlen für geprägtes Metall an:

Feinheit	Vol.-Gew.
0·993 . .	10·458 bis 10·539
0·923 . .	10·345 „ 10·374
0·900 . .	10·271 „ 10·317
0·868 . .	10·250 „ 10·265
0·833 . .	10·189 „ 10·237
0·812 . .	10·172 „ 10·178
0·750 . .	10·050 „ 10·100
0·687 . .	9·974 „ 9·976
0·583 . .	9·744 „ 9·810

Die Kupfer-Silber-Legirungen haben, obgleich sie völlig homogen erscheinen, fast niemals durch die ganze Masse eine durchaus gleiche Zusammensetzung. Sie erfahren im geschmolzenen Zustande eine Art Saigerung, und so kommt es,

Ann. 65, pag. 330. 230) FLEITMANN; Ann. 78, pag. 253. 231) REYCHLER, Ber. 17, pag. 1840. 232) WIDMANN, Bull. soc. chim. 44, pag. 263. 233) HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET, Compt. rend. 96, pag. 1142. 234) BLOXAM, Chem. soc. Quart. Journ. 15, pag. 281. 235) FILHOL, Journ. Pharm. (3) 14, pag. 331. 236) LAUGIER u. PELLETIER, Journ. Pharm. 11, pag. 487. 237) REYNOSO, Compt. rend. 31, pag. 68. 238) KÜHN, Arch. Pharm. (2) 69, pag. 267. 239) WÖHLER, Ann. 101, pag. 363. 240) PASTEUR, Journ. Pharm. (3) 13, pag. 395. 241) JOLY, Compt. rend. 103, pag. 1073. 242) SETTERBERG, BERZ. Jahresb. 26, pag. 208. 243) GEUTHER URU. HTZIG, Ann. 111, pag. 168. 244) WIDMANN, Bull. soc. chim. 20, pag. 64. 245) PELLET, Compt. rend. 78, pag. 1132. 246) LEEDS, Ber. 1876, pag. 1456. 247) MEUNIER, Ber. 1877, pag. 896. 248) H. W. VOGEL, POGG. Ann. 124, pag. 347. 249) PISCANI, Jahresber. 1856, pag. 749. 250) VOHLARD, Ann. 190, pag. 1.

dass bald die äusseren, bald die inneren, bald die oberen, bald die unteren Theile silberreicher sind als der Rest.

Diese Erscheinung ist für das Münzwesen nicht ohne Bedeutung: sie ist deshalb wiederholt untersucht worden. Aus einer ausführlichen Arbeit von LEVOL (20) im Jahre 1852 ergiebt sich, dass in Würfeln oder Kugeln aus der Legirung Ag_2Cu die Feinheit (d. h. der Silbergehalt) nach dem Innern zu wächst, bei der Legirung AgCu die Feinheit umgekehrt vom Centrum nach aussen hin zunimmt (im Centrum 619 Tausendstel, äussere Theile 633·3—634 Feingehalt, berechneter Feinheitsgrad 630·25). Bei der Legirung Ag_4Cu_3 zeigen äussere und innere Theile desselben Niveaus ziemlich denselben Feinheitsgrad, aber die oberen Schichten sind weniger silberhaltig als die unteren. Die Legirung Ag_3Cu_2 (mit 718·93 Tausendstel Silber) zeigt fast gar keine Saigerung, sie ist homogen und als chemisches Individuum anzusehen. Die Legirung Ag_4Cu (872 Tausendstel) saigert wieder stark, ebenso die mit 950 Feinheit, welche vielfach zur Herstellung von Silbergegenständen dient, und die mit 900 Feinheit, welche im Münzwesen mehrerer Staaten gebraucht wird.

	Titer 0·950	Titer 0·900
Centrum	0·950	0·90731
Aeussere Theile	0·9472—9·9479	0·89865—0·900

Differenzen in der Zusammensetzung von Münzen, die aus der Legirung von 900 Tausendstel Feinheit geprägt worden sind, findet man stets bei der Analyse. LEVOL hat daher vorgeschlagen, die homogene Legirung Ag_3Cu_2 mit 0·719 Silber zur Herstellung von Münzen zu benutzen. Die meisten Staaten benutzen indessen eine andere Legirung, wobei dann allerdings eine gewisse »Toleranz«, Abweichung von dem Normalgehalt an Silber, für die Feinheit gestattet ist.

Sämmtliche Silbermünzen Deutschlands sowie der Vereinigten Staaten haben die Feinheit 0·900 mit der Toleranz 0·003.

In den Staaten der lateinischen Münzconvention (Frankreich, Italien, Griechenland, Schweiz, Belgien) haben die 5-Francs-Stücke den Feingehalt 0·900, die Toleranz 0·002, die kleineren Silbermünzen den Feingehalt 0·835, Toleranz 0·003.

In Grossbritannien haben sämmtliche Silbermünzen die Feinheit 0·925, die Toleranz ist nur für das Gewicht zu 0·004 bestimmt.

In Oesterreich-Ungarn haben die 1- und 2-Guldenstücke die Feinheit 0·900; die $\frac{1}{4}$-Gulden 0·520, die 20-Kreuzer 0·500, die 10-Kreuzer 0·400; die Toleran ist für alle Münzen 0·003.

In Russland ist die Feinheit des $\frac{1}{4}$-, $\frac{1}{2}$ und 1-Rubels 0·868056, des 5-, 10- und 20-Kopeken-Stücks 0·500. Eine Toleranz ist nicht festgesetzt.

Kupfer-Silber-Legirungen mit weniger als 0·900 Silber werden von Säuren, auch schon von Essig, ziemlich leicht angegriffen. Unter Umständen tritt beim Schmelzen der Legirungen eine Oxydation ein. Die Masse enthält dann röthliche Adern von Kupferoxydul und ist zur Verarbeitung untauglich. Durch Erhitzen mit Kohle wird das Oxyd wieder reducirt.

Magnesium-Silber. Man hat Legirungen mit 10 und 20 % Silber hergestellt. Dieselben finden keine Anwendung.

Mangan-Silber. Legirungen aus Mangan und Silber erhält man nach BERTHIER durch Erhitzen eines Gemisches von Silber, rothem Manganoxyd, Kohle und Borax. Die Legirung AgMn mit 76·3 % Silber ist weiss mit einem Stich ins Graue, dehnbar und hämmerbar. Durch Cupellation lässt sich daraus das Silber isoliren.

Molybdän-Silber. 1 Thl. Silber bildet mit 2 Thln. Molybdän eine graue, körnige, spröde Masse.

Natrium-Silber. Wenn Natrium auf geschmolzenes Silber geworfen wird, so vereinigt es sich mit demselben ruhig. Die Legirung von 36·32% Silber und 63·68% Natrium ist hämmerbar und schneidbar. An der Luft bedeckt sie sich mit einer Schicht Natron. Rascher tritt die Oxydation beim Erhitzen an der Luft ein. Wasser wird durch die Legirung zersetzt, wobei das Silber sich ausscheidet.

Nickel-Silber. Durch Zusammenschmelzen gleicher Theile beider Metalle erhält man nach dem Erkalten zwei Schichten, deren untere aus Silber mit wenig Nickel, deren obere aus schwach silberhaltigem Nickel besteht (BERZELIUS). BERTHIER hat indessen eine Legirung von 86·5% Silber und 13·5% Nickel durch Zusammenschmelzen von 5 Thln. Silberpulver, 6 Thln. Nickel und 16 Thln. weissem Fluss dargestellt. Dieselbe ist weiss bis leicht grau, magnetisch und sehr politurfähig.

Kobalt vereinigt sich schwieriger mit Silber, als Nickel.

Nickel-Kobalt-Eisen-Silber. Nach BARRUEL ertheilen geringe Mengen Nickel, Kobalt und Eisen dem Silber eine auffallende Härte, ohne die Hämmerbarkeit zu beeinträchtigen. Eine der Feile widerstehende, völlig weisse Legirung enthielt 0·35% Eisen, 0·2% Kobalt, 0·5% Nickel. Man hat vorgeschlagen, solche Legirungen zum Prägen von Medaillen zu benutzen.

Nickel-Kupfer-Silber. Legirungen von 20 bis 40% Silber, 30 bis 55% Kupfer und 20 bis 35% Nickel sind sehr hart, aber gut hämmerbar. Man hat sie zur Herstellung von Schmucksachen empfohlen. Durch Zusatz einiger Tausendstel Phosphor wird die Härte noch vermehrt [RUOLZ und FONTENAY (21)].

Palladium-Silber. Gleiche Theile beider Metalle geben ein gelbgraues, sprödes Metall, weicher als Eisen, härter als Silber, in Salpetersäure zu einer rothbraunen Flüssigkeit löslich. Vol.-Gew. 11·29 (CHENEVIX).

Die Legirung von 6 Thln. Silber und 4 Thln Palladium ist weiss und geschmeidig. Dieselbe wird von Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt, was bei Legirungen mit weniger als 25% Palladium der Fall ist.

Die Legirung von 5 Thln. Palladium und 4 Thln. Silber absorbirt bei dunkler Rothglut 20·5 Vol. Wasserstoff [GRAHAM (22)]; die von 66 Thln. Palladium und 34 Thln. Silber hat das Vol.-Gew. 11·45 und absorbirt als negative Elektrode 411·37 Vol. Wasserstoff, wobei eine cubische Ausdehnung von 4·97% eintritt [GRAHAM (23)].

Palladium-Silber-Legirungen, welche immer leicht hämmerbar sind, werden wohl zum Plombiren von Zähnen benutzt.

Platin-Silber. Silber vereinigt sich leicht mit Platin; man darf daher Silberverbindungen nicht im Platintiegel erhitzen.

Legirungen von 1 Thl. Platin mit 1, 2 oder 3 Thln. Silber sind erst bei Weissgluth schmelzbar. Auch silberreiche Platinlegirungen sind sehr spröde.

Salpetersäure greift die Legirungen an und löst neben dem Silber auch eine merkliche Menge Platin auf. Eine Legirung mit 5% Platin ist völlig in Salpetersäure löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst nur das Silber auf.

Platin-Kupfer-Silber-Legirungen werden bisweilen zu Schmucksachen verwendet.

Rhodium-Silber. Eine sehr dehnbare, schmelzbare Legirung wird von BERZELIUS erwähnt. In der Legirung wird das Rhodium von Salpetersäure nicht angegriffen (WOLLASTON).

Verbindungen mit Sauerstoff.

Silberoxydul, Silberquadrantoxyd, Ag_4O. Aus einer ammoniakalischen Lösung von Silberoxyd scheidet sich bei Einwirkung der Luft grauglänzendes Silberoxydul ab, welches im durchfallenden Licht lebhaft gelb gefärbt ist. Dasselbe schmilzt beim Erhitzen und zerfällt dann in Silber und Sauerstoff [FARADAY (24)]. Nach H. VOGEL (25) wird hierbei zunächst Silbercarbonat gebildet, welches durch das Licht reducirt wird.

Ferner werden viele Silbersalze in ammoniakalischer Lösung bei 90°, auch in festem Zustande, durch Wasserstoff zu Oxydulsalzen reducirt, wie WÖHLER und RAUTENBERG (26) bei Anwendung der kalten ammoniakalischen Lösung von Silberchromat, -molybdat und -wolframat beobachtet haben. Andere Salze, wie das Oxalat, das mellithsaure und citronensaure Silberoxyd, färben sich bei 100° im Wasserstoffstrome gelb bis braun, indem Oxydulsalz entsteht und Säure frei wird. Die dunkelweinrothe, wässrige Lösung des citronensauren Silberoxyduls giebt mit Alkalien einen braunschwarzen Niederschlag, welcher beim Erhitzen in Metall und Sauerstoff zerfällt und mit Sauerstoffsäuren Oxydlösung und Metall, mit Salzsäure ein graues Pulver, wahrscheinlich Silberchlorür, liefert [WÖHLER (27)].

Arsensaures und o-phosphorsaures Silberoxyd werden nach WÖHLER (28) durch Eisenvitriol zu einem schwarzen Gemisch von Silberoxydul und Silber reducirt. Eine Silbernitratlösung wird durch Kupferoxydulhydrat unter Bildung von Silberoxydul geschwärzt (GEUTHER). Aus den ammoniakalischen Lösungen des Silbernitrats und -sulfats werden durch Mangano-, Ferro-, Kobaltosulfat-silberoxydul-Niederschläge gefällt, welche nach H. ROSE (29) aus Verbindungen der Sesquioxyde dieser Metalle mit Silberoxydul bestehen. Nach H. ROSE wird Silbernitrat durch eine alkalische Zinnchlorürlösung, nach BUNSEN Silber-Ammoniumnitrat durch Antimonoxyd zu Silberoxydul reducirt. Das arsenigsaure Silberoxyd liefert bei andauerndem Kochen mit Natronlauge unter Bildung von Arsensäure ein schwarzes Gemenge von Silber und Silberoxydul:

$$2Ag_3AsO_3 = As_2O_3 + Ag_2 + Ag_4O.$$

Auch beim Erhitzen des gelben arsenigsauren Silberoxyds für sich wird dieses schwarz. Das entstandene Silberoxydul bildet dann aber bei weiterem Erhitzen alsbald Silber und arsensaures Silberoxyd, welches mit Ammoniak in Lösung gebracht werden kann, indem Arsenigsäureanhydrid sublimirt [WÖHLER (30)].

Silberoxydulhydrat, $Ag_4(OH)_2$. Wenn Silberblech mit neutraler Wasserstoffsuperoxydlösung behandelt wird, so geht unter Sauerstoffentwicklung und Bildung eines grauen, unlöslichen Körpers Silberoxydul in Lösung. Die Lösung wird an der Luft braunroth und durch ausgeschiedenes fein vertheiltes Metall trübe. Aus der zur Trockniss eingedampften Masse zieht Wasser Silberoxyd aus, während krystallinisches, roth durchscheinendes Silber zurückbleibt. Alkali giebt mit der Oxydullösung eine schwarzbraune Fällung; mit Salzsäure entsteht erst nach einiger Zeit ein aus Chlorsilber und metallischem Silber bestehender Niederschlag:

$$Ag_4(OH_2) + 2HCl = 2H_2O + 2AgCl + Ag_2.$$

Schwefelwasserstoff bewirkt keine Fällung, scheidet aber beim Verdampfen Silber ab. Auch bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd werden unter Sauerstoffentwicklung Silber und Silberoxydulhydrat gebildet [WELTZIEN (31)].

Die Existenz des Silberoxyduls ist neuerdings nicht ohne gute Gründe in Zweifel gezogen worden. Nach PILLITZ (32) ist das Einwirkungsprodukt von der Lösung von Antimonoxyd in Kalilauge auf ammoniakalische Silbernitratlösung

nicht Silberoxydul, sondern ein variables Gemenge von metallischem Silber, metallischem Antimon und Silberoxyd. Der durch Silbernitrat in alkalischer Zinnoxydullösung entstehende schwarze Niederschlag ist ein Gemenge von metallischem Silber und Zinnsäure. Nach WÖHLER's Verfahren zur Darstellung von citronensaurem Silberoxydul erhielt NEWBURY (33) stets Gemenge von unverändertem Citrat und fein vertheiltem Silber. Nach MUTHMANN (34) rührt die rothe Farbe der Lösung des angeblichen citronensauren Silberoxyduls von gelöstem colloidalen Silber her (s. pag. 673). Die von RAUTENBERG dargestellten Salze, molybdänsaures und wolframsaures Silberoxydul, sind nach MUTHMANN die neutralen Silberoxydsalze mit beigemischtem metallischen Silber.

v. d. PFORDTEN (35) glaubte allerdings, Silberoxydul in folgender Weise erhalten zu haben. Eine concentrirte Lösung von Silbernitrat wird durch phosphorige Säure bei Wasserbadtemperatur rasch braun gefärbt und scheidet dann ein braunes Pulver aus. Dieselbe Reduction wird durch Alkalibisulfit, sowie durch Weinsäure hervorgebracht. Das braunschwarze, amorphe Pulver lässt sich leicht auswaschen. Beim Trocknen im Vacuum verliert es etwas Sauerstoff. Das feuchte Oxydul wird von Salzsäure in Silber und Silberchlorid umgewandelt. In der Wärme wird es von phosphoriger oder schwefliger Säure zu Metall reducirt. Quecksilber entzieht ihm kein Silber. Es ist in Wasser sehr wenig mit grüner Farbe löslich. Mit Schwefelalkalien bildet es schwarzes Silbersulfür, Ag_4S.

BAILY (36) sowie FRIEDHEIM (37) haben diese Angaben bestritten. Nach Letzterem ist das angebliche Oxydul nichts anderes, als fein vertheiltes Silber, gemischt mit Silberoxyd und einer Spur organischen Stoffes. Während VON DER PFORDTEN (38) die leichte Löslichkeit seines Silberoxyduls in einer schwefelsauren Lösung von Kaliumpermanganat hervorhebt, weist FRIEDHEIM (39) nach, dass dies auch für fein vertheiltes Silber zutrifft, und dass letzteres im innigen Gemisch mit andern Stoffen der Amalgamation widersteht.

Auch BAILEY (40) hat neuerdings bei Wiederholung der Versuche WÖHLER's zur Darstellung des citronensauren Silberoxyduls nur unbestimmte Gemische mit einem Gehalt an metallischem Silber erhalten.

Die Existenz des Silberoxyduls wird von v. D. PFORDTEN (41) selbst nicht mehr behauptet; er sieht den als solches von ihm beschriebenen Körper als ein hydratisches Silber $Ag_4 \cdot H_2O$ oder als $Ag_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup H}{\diagdown OH}$ an. Er empfiehlt, diesen Körper durch Reduction von Silbernitrat mittelst Weinsäure herzustellen. Durch Auswaschen kann derselbe von organischer Materie völlig befreit werden, wird aber dabei zum Theil in metallisches Silber übergeführt. Durch Kaliumpermanganat, selbst in alkalischer Lösung, wird der Körper weit leichter oxydirt, als fein vertheiltes Silber. Wasserstoffsuperoxyd wirkt schon in der Kälte Durch fortgesetzte Waschungen mit Wasser oder Salzlösungen verliert die Verbindung ihr Wasser, ebenso durch Erwärmen auf 110°.

Es bedarf nach dem Vorhergehenden noch weiterer Untersuchungen, um die Frage der Existenz des Silberoxyduls oder -hydroxyduls endgültig zu entscheiden.

Silberoxyd, Ag_2O. Silber oxydirt sich selbst bei seiner Siedetemperatur nicht an der Luft; nur wenn es im Leuchtgassauerstoffgebläse mit überschüssigem Sauerstoff bis weit über seine Verdampfungstemperatur erhitzt wird, erfolgt ein gelber Beschlag von Silberoxyd [DEBRAY (42)]. Nach WÖHLER (43) bildet sich hellbraunes Silberoxyd, wenn eine Silberplatte als positiver Pol einer Batterie

benutzt wird und der Strom durch eine wässrige Lösung von Kaliumnitrat geleitet wird.

Man erhält das Silberoxyd durch Fällen wässriger Silbernitratlösung mit Kalihydrat; auch durch Behandlung von frisch gefälltem Chlorsilber mit siedender Kalilauge von 1·25 bis 1·3 Vol.-Gew. [Mohr (44)].

Das Silberoxyd bildet ein braunes bis bläulich-schwarzes Pulver, das nach dem Trocknen zwischen 60 und 80° fast schwarz ist. Sein Volumgewicht ist nach Karsten 8·2558, nach Boullay 7·250. Es zeigt einen unangenehmen, metallischen Geschmack. Feuchtes Silberoxyd zieht Kohlensäure an; beim Trocknen auf 100° ist alles vorhandene Wasser entwichen; dagegen ist von dem Oxyd etwas Kohlensäure aufgenommen worden. Es existirt demnach kein Silberhydroxyd [H. Rose (45)]. Feuchtes Silberoxyd zeigt indessen alkalische Eigenschaften. Zwischen demselben und den Haloidverbindungen der Alkalimetalle tritt Umsetzung ein; beim Kochen wird aber das Chlor- etc. Alkalimetall theilweise wieder gebildet. Ebenso werden die Chloride der alkalischen Erden durch feuchtes Silberoxyd zersetzt. Bariumnitratlösung löst Silberoxyd auf, ohne dass eine Fällung von Baryt eintritt; Calciumnitrat wirkt nicht lösend. Chlormagnesiumlösung wird völlig gefällt, während Magnesiumnitrat oder -sulfat nicht verändert werden. Thonerde-, Eisen-, Chrom-, Wismuth-, Quecksilber-, Kupfer-, Zink- und Kobaltoxydulsalze werden vollständig gefällt; unvollständig Cadmium-, Blei- und Nickelsalze [H. Rose (46.)]

Silberoxyd ist in Wasser etwas löslich und ertheilt demselben metallischen Geschmack und alkalische Reaction. Nach Bineau (47) löst sich 1 Thl. Silberoxyd in 3000 Thln. Wasser. Die Lösung färbt sich am Lichte röthlich. Beim Einleiten von Kohlensäure wird dieselbe zunächst trübe, dann wieder klar.

Nach Abl (55) ist es bei 18·75° in 96 Thln. Wasser löslich. Es löst sich ferner in wässrigem Ammoniak; mit conc. Ammoniak bildet es einen schwarzen pulverförmigen Körper, das Berthollet'sche Knallsilber. Es löst sich ferner in den wässrigen Lösungen der Alkalithiosulfate, -chloride und -cyanide. Auch in wässrigem Methyl- und Aethylamin ist es löslich, weniger in Amylaminlösung [Wurtz (56)].

Am Licht oder in der Glühhitze zerfällt das Silberoxyd in Silber und Sauerstoff. Nach Rose (48) beginnt schon bei 250° Sauerstoff sich zu entwickeln; nach Joulin (49) ist bei 300° die Zersetzung vollständig. Durch Wasserstoff wird es schon bei 100° zu Metall reducirt [(Wöhler (50)]. Trocknes Silberoxyd vermag beim Zusammenmischen bezw. -reiben mit Schwefelantimon, Arsensulfiden, fein vertheiltem Schwefel, Selen, amorphem Phosphor, Gerbsäure, Kreosot diese Körper zu entzünden [Böttger (51)]. Zink, Cadmium, Kupfer und Zinn, nicht aber Eisen und Quecksilber reduciren das unter Wasser vertheilte Oxyd [Fischer (52)]. In Wasser vertheiltes Silberoxyd bildet mit Jod: Jodsilber und Jodsäure [Naquet (33)], mit Chlor: Chlorsilber, unterchlorige Säure, Silberhypochlorit und Silberchlorat (Stas).

Die oxydirende Wirkung und leichte Zersetzung des Silberoxyds werden erklärt durch die geringe Bildungswärme desselben, $Ag_2 + O = 7$ Cal. Wenn es sich um die Oxydation oder Hydroxylirung eines halogenhaltigen organischen Körpers handelt, so ist die Wirkung noch viel intensiver, da durch die Bildung von Halogensilber die Gesammtreaction zu einer stark exothermischen wird. Deshalb ist das Silberoxyd ein werthvolles Hülfsmittel für die organische Synthese, z. B.

$$\underset{\text{Tetramethyl-ammoniumjodid}}{2(CH_3)_4NJ} + Ag_2O + H_2O = \underset{\text{Tetramethyl-ammoniumhydroxyd.}}{2(CH_3)_4N \cdot OH} + 2AgJ.$$

Silberhydroxyd, Ag·OH, soll nach BRUCE (54) entstehen, wenn eine alkoholische Silbernitratlösung bei —40° durch Kalihydrat gefällt wird. Der weisse, flockige Niederschlag wird bei Erhöhung der Temperatur dunkel und zerfällt in Wasser und Silberoxyd.

Silbersuperoxyd. Trotz vieler Untersuchungen sind Zusammensetzung und Eigenschaften dieses Körpers noch nicht zweifellos festgestellt. Zuerst beobachtete RITTER im Jahre 1804, dass bei der Elektrolyse einer concentrirten Silbernitratlösung auf der positiven Platin-Elektrode sich ein schwarzer Körper absetzt, während der negative Pol sich mit metallischem Silber bedeckt. R. beschreibt den schwarzen Körper als Silberbioxyd, (Ag_2O_2), welches in grauen Oktaëdern vom Vol.-Gew. 5·474 krystallisirt. Bei vorsichtigem Erhitzen verliert es die Hälfte seines Sauerstoffgehaltes; bei raschem Erhitzen tritt bei etwa 110° eine schwache Detonation ein. Salzsäure verwandelt den Körper unter Chlorentwicklung in Chlorsilber. In wässriges Ammoniak geworfen, bewirkt er lebhafte Stickstoffentwicklung. Mit Wasserstoffsuperoxyd zersetzt das Silbersuperoxyd sich so, dass unter Sauerstoffentwicklung Wasser und metallisches Silber entstehen.

FISCHER (57) erhielt mit 4 BUNSEN'schen Elementen aus einer Lösung von 1 Thl. Silbernitrat in 8 bis 10 Thln. Wasser innerhalb einer Stunde 2 Grm. Superoxyd; bei Anwendung von Silbersulfat war die Ausbeute geringer.

Das Silbersuperoxyd bildet sich nach SCHÖNBEIN (58) bei der Einwirkung von Ozon auf Silberpulver, oder auf Silberoxyd nach SCHIEL (59).

WÖHLER (43) hat beobachtet, dass, wenn man bei der Elektrolyse von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser ein Silberblech als positive Elektrode anwendet, dies sich alsbald mit einer schwarzen Schicht von Silbersuperoxyd bedeckt. Dies ist amorph, verhält sich aber gegen Ammoniakwasser wie das RITTER'sche Präparat. Die Bildung des Superoxyds scheint die Folge der Einwirkung von Ozon auf das Silber zu sein, da bei Anwendung einer Platinelektrode unter gleichen Umständen Ozon entwickelt wurde. Sobald die Superoxydschicht an dem Silberblech eine gewisse Dicke erlangt hat, entwickelt sich ozonfreier Sauerstoff unter Abscheidung von grauem amorphen Silber am negativen Pol und Bildung von gelöstem Silbersalz.

BÖTTGER (60) giebt an, dass das durch Elektrolyse von Silbernitratlösung erhaltene Superoxyd mit Ammoniak unter stürmischer Stickstoffentwicklung Knallsilber bilde, welches in dem überschüssigen Ammoniakwasser gelöst bleibe. Beim Verdampfen der Lösung erfolgt eine starke Explosion.

Das Silbersuperoxyd hat stark oxydirende Eigenschaften; es entzündet Nelkenöl, auch Schwefelwasserstoff; ebenso tritt beim Zusammenreiben desselben mit Goldschwefel Entzündung ein (BÖTTGER).

Während die Analyse des aus Silbernitrat dargestellten Superoxyds von WALLQUIST (60) der Formel Ag_2O_2 gut entspricht, fanden FISCHER (62), MAHLA (63), GMELIN (64), dass dasselbe stets Wasser und Silbernitrat enthalte. Da aber die von den letztgenannten Chemikern angegebenen Zahlen nicht gut unter einander übereinstimmen, hat man diese Körper als zufällige Beimischungen angesehen.

Silbertrioxyd. BERTHELOT (65) hat dann (1880) das Silbersuperoxyd nach dem RITTER'schen Verfahren, wobei die Elektroden durch eine poröse Scheidewand von einander getrennt waren, dargestellt und in Form grosser, schwarzer, glänzender Nadeln erhalten. Diese Krystalle verändern sich allerdings sehr rasch,

sowohl in trocknem Zustande, als auch innerhalb der Mutterlauge, indem sie allmählich zu einem amorphen Pulver zerfallen. Hierbei entwickelt sich Sauerstoff. Mit zunehmender Temperatur wird die Zersetzung lebhafter und bei 100° explosionsartig.

Obgleich dieser Körper auch beim Auswaschen seine Zusammensetzung ändert, glaubt BERTHELOT, denselben als eine Verbindung $4Ag_2O_3 \cdot 2AgNO_3 + H_2O$ ansehen zu dürfen. BERTHELOT zieht indessen vor, die Zusammensetzung durch die Formel $(4Ag_2O_3) \cdot N_2O_5 \cdot Ag_2O + H_2O$ auszudrücken, welche das Silbersalz einer der Phosphormolybdänsäure ähnlich constituirten Argentosalpetersäure bezeichnen soll. Die Säure selbst würde $(4Ag_2O_3) \cdot N_2O_5 \cdot H_2O$ oder $2Ag_2O_3 \cdot HNO_2$, also $(Ag \cdot O \cdot O)_4 \equiv N \cdot OH$ sein.

Silbersesquioxyd. Ein Radical Ag_4O_3 glaubt BERTHELOT bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd isolirt zu haben. Hierbei wird nicht, wie man angenommen hat, das Silberoxyd zu Silber, das Wasserstoffsuperoxyd zu Wasser reducirt, sondern das Volumen des entwickelten Sauerstoffs ist nur genau gleich demjenigen, welches das Wasserstoffsuperoxyd für sich liefern kann. Der Rückstand ist aber nicht unangegriffenes Silberoxyd, sondern besteht aus einem durch Schlämmen zu trennenden Gemisch von $Ag_4O_3 + Ag_2$.

Das Silbersesquioxyd bildet schwarze Flocken, von dem gewöhnlichen braunen Oxyd sehr verschieden. Verdünnte Säuren bilden damit eine Emulsion, welche durch Filtrirpapier hindurchgeht. Bald, besonders in der Wärme, tritt aber wirkliche Lösung ein, wobei unter Sauerstoffentwicklung sich gewöhnliche Silbersalze bilden. Salzsäure verwandelt es unter Sauerstoffentwicklung allmählich in Chlorsilber. Auch beim Trocknen über Schwefelsäure verliert es Sauerstoff.

Dies Oxyd ist nach BERTHELOT wahrscheinlich dasselbe, welches bei der Einwirkung von feuchtem Ozon auf Silber oder gewöhnliches Silberoxyd entsteht, vielleicht auch dasselbe, welches, wie oben erwähnt, WÖHLER bei der Elektrolyse des Wassers mit positiver Silberelektrode erhalten hat.

Wenn man bei etwa 0° Alkalilösung tropfenweise in ein Gemisch von Wasserstoffsuperoxyd und Silbernitratlösung giesst, so entsteht zunächst ohne Gasentwicklung ein brauner Niederschlag. Alsbald aber wird Sauerstoff frei, und die Masse wird schwarz. BERTHELOT glaubt, dass sich zunächst eine Verbindung des Silbersesquioxyd mit Wasserstoffsuperoxyd bilde, $Ag_4O_3 \cdot 3H_2O_2$ oder $2Ag_2O_3 \cdot 3H_2O$, analog dem in Kalkwasser durch Wasserstoffsuperoxyd hervorgerufenen Niederschlag. Dieser Körper zerfällt dann in Wasser, Sauerstoff und Silbersesquioxyd:

$$(1)\quad 3Ag_2O + 3H_2O_2 = Ag_4O_3 \cdot 3H_2O_2 + Ag_2$$
$$(2)\quad Ag_4O_3 \cdot 3H_2O_2 = Ag_4O_3 + 3H_2O + 3O.$$

Ueberschüssiges Wasserstoffsuperoxyd erzeugt mit dem Silbertrioxyd wieder die lose Verbindung, die dann wieder zerfällt u. s. w.

Verbindungen mit Schwefel, Selen, Tellur.

Silbersulfid, Schwefelsilber, Ag_2S. Das Schwefelsilber ist ein werthvolles Silbermineral, welches in drei verschiedenen Formen vorkommt, als Argentit oder Silberglanz reguläre Krystalle, besonders Würfel bildend, vom Vol.-Gew. 7·196 bis 7·365, als Acanthit in rhombischen Prismen mit dem Winkel 110° 54′ vom Vol.- Gew. 7·16 bis 7·326, und als Doleminzit, welcher auch rhombische Prismen, aber mit dem Winkel 116° und vom Vol.-Gew. 7·044 bis 7·049 bildet.

Der Argentit kann künstlich dargestellt werden durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorsilber bei Rothgluth [DUROCHER (66)] oder auf glühendes Silber (ST. CLAIRE-DEVILLE u. TROOST), oder von Schwefeldampf auf Silber (DUMAS u MARGOTTET). Bei gewöhnlicher Temperatur greift Schwefel das Silber nicht an, auch nicht, wenn jener in Schwefelkohlenstoff gelöst ist. Die Bildungswärme des Schwefelsilbers ist in der That so gering, $Ag_2 + S = 3$ Cal., dass eine Zufuhr von Energie, in Form von Wärme, nothwendig ist, um die Vereinigung zu bewirken.

Ebenso verhält es sich mit Schwefelwasserstoff. Diese Reaction ist sogar endothermisch: $Ag_2 + H_2S = Ag_2S + H_2 = -1{\cdot}6$ Cal.

Schwefelwasserstoffgas, welches völlig frei von Sauerstoff ist, wirkt nicht auf Silber ein. Dass Silber in einer schwefelwasserstoffhaltigen Atmosphäre so leicht schwarz wird, liegt daran, dass immer Sauerstoff mit ins Spiel tritt. Infolge der Bildung von Wasser wird die Reaction dann stark exothermisch:

$$Ag_2 + H_2S + O = Ag_2S + H_2O \text{ (flüss.)} = +69 - 1{\cdot}6 = +67{\cdot}4 \text{ Cal.}$$

Ein in Schwefelwasserstoffwasser eingetauchtes Silberblech behält seinen Glanz, soweit es eingetaucht ist.

Auf nassem Wege wird Schwefelsilber durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf irgend ein gelöstes Silbersalz gebildet, was auch durchaus mit den thermochemischen Verhältnissen übereinstimmt. Schwefelsilber entsteht ferner, wenn Silbersulfat- oder Silbernitratlösung mit Schwefel zum Sieden erhitzt wird, wobei Schwefelsäure, bezw. Salpetersäure und Schwefelsäure frei werden; z. B.

$$6AgNO_3 + 4S + 4H_2O = 3Ag_2S + 6HNO_3 + H_2SO_4.$$

Auch diese Reactionen entsprechen den thermochemischen Gesetzen [FILHOL und SENDERENS (77)].

W. SPRING (67) hat die chemische Vereinigung von Metallpulvern, darunter auch von Silber, mit Schwefel durch sehr starken Druck (tausende von Atmosphären) bewirken können. Das innige Gemisch von amorphem Schwefel und Silberpulver wird hohen Druck ausgesetzt; dann wird die Masse zerkleinert und wiederum zusammengedrückt. Nach achtfacher Wiederholung der Compressionen hat man eine homogene Masse, welche die Eigenschaften des Schwefelsilbers zeigt. Es ist nicht ausgeschlossen, dass bei dem angewandten enormen Druck eine Temperaturerhöhung eintritt, welche die chemische Verbindung befördert. SPRING hat allerdings, um diesen Einwurf zu entkräften, Schiesspulver einem Druck von 7000 Atm. ausgesetzt, ohne dass eine Entzündung desselben eingetreten ist. Auch die während des Pulverisirens der comprimirten Massen erzeugte Reibung ist nach den Versuchen SPRING's ohne wesentlichen Einfluss auf die Bildung des Sulfids.

Wenn Schwefelsilber an der Luft erhitzt wird, so geht es unter Entwicklung von schwefliger Säure in metallisches Silber über. Hierauf beruht die Wirkung der metallurgischen Röstung der geschwefelten Silbererze.

Kochende concentrirte Salzsäure führt das Schwefelsilber in Chlorsilber und Schwefelwasserstoff über. Verdünnte Schwefelsäure greift es nicht an, concentrirte bewirkt die Bildung von Silbersulfat und schwefliger Säure; Salpetersäure wirkt langsam ein. Chlorgas verwandelt es in der Hitze in Chlorsilber und Chlorschwefel.

Bleioxyd bildet beim Erhitzen mit Schwefelsilber eine Legirung von Silber mit Blei und oxydirt zugleich den Schwefel zu schwefliger Säure. Aehnlich wirkt Kupferoxyd. Quecksilber zersetzt das Schwefelsilber unter Bildung von

Schwefelquecksilber, während das in Freiheit gesetzte Silber mit überschüssigem Quecksilber ein Amalgam bildet. Diese Reaction vollzieht sich nur theilweise, wenn das Silber, wie es bei den Erzen der Fall ist, mit andern Metallsulfiden vereinigt ist. In diesem Fall müssen Kochsalz oder Eisensulfat oder andere Salze (Magistral) zugesetzt werden. S. oben pag. 658.

Wasserstoff im Entstehungszustande, z. B. mittelst Eisen und einer Säure entwickelt, reducirt das Schwefelsilber leicht zu Metall. Man hat ein derartiges Verfahren zur industriellen Ausübung empfohlen. LOUR (68) hat vorgeschlagen, die Silbererze mit einer siedenden 1 proc. Natronlauge und 3 proc. Zinnamalgam zu behandeln, wobei Natriumstannat und Silberamalgam entstehen.

Schwefelsilber bildet mit vielen andern Metallsulfiden Doppelverbindungen, von denen mehrere in der Natur vorkommen. Vergl. pag. 644 und 645.

Silberselenid, Ag_2Se. Selensilber kommt im Verein mit Selenblei und Selenkupfer in der Natur vor. Ein fast reines Silberselenid-Mineral ist der seltene Taxin von Taxo in Mexiko, in hexagonalen Tafeln krystallisirend.

Metallisches Silber wird durch Schmelzen mit Selen oder seleniger Säure in Selenid umgewandelt. Auch Selenwasserstoffgas bewirkt diese Umwandlung schon bei gewöhnlicher Temperatur. SENDERENS (70) erhielt Selensilber durch Erhitzen von Silbernitrat mit Selen:

$$4AgNO_3 + 3Se = 2Ag_2Se + SeO_2 + 2N_2O_5.$$

Beim Erhitzen dieser Körper im zugeschmolzenen Rohre soll sich auch selenigsaures Silber bilden.

Auf nassem Wege wird Selensilber durch Einleiten von Selenwasserstoff in die Lösung eines Silbersalzes erzeugt. Es bildet einen schwarzen Niederschlag, der beim Trocknen grau wird und bei Rothgluth ohne Selenverlust zu einer silberweissen Kugel schmilzt. Durch Rösten an der Luft wird das Selen nur in geringem Maasse entfernt. Concentrirte heisse Salpetersäure löst das Selensilber; beim Erkalten der Lösung scheiden sich Krystalle von Silberseleniat aus.

Ein Silberbiselenid entsteht nach BERZELIUS, wenn man gefälltes Selensilber mit überschüssigem Selen in einer Atmosphäre von Selenwasserstoff schmilzt. Es bildet eine braune, geschmeidige Masse, welche bei Glühhitze unter Luftabschluss zu einer glänzenden Kugel schmilzt. An der Luft erhitzt, bildet es Einfach-Selensilber.

Doppelselenide des Silbers mit Blei- und Kupferselenid kommen in der Natur vor.

Tellursilber, Ag_2Te, bildet das seltene Mineral Hessit. Dasselbe ist grauweiss, metallisch glänzend, geschmeidig, vom Vol.-Gew. 8·5 und Härte 3. Künstlich kann es dargestellt werden durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile oder nach MARGOTTET (69), dadurch, dass man Dämpfe von Tellur in Verdünnung mit einem grossen Ueberschuss von Stickstoff über glühendes Silber leitet. Nach diesem Verfahren erhält man Nadeln, die aus aneinandergereihten regelmässigen Oktaëdern bestehen, während das natürlich vorkommende Tellurid rhombisch krystallisirt. Nach SENDERENS (70) setzt sich Tellur mit Silbernitrat, im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, unter Bildung von Ag_2Te um:

$$4AgNO_3 + 3Te = 2Ag_2Te + TeO_2 + 2N_2O_5.$$

Einige Doppeltelluride, wie Petzit und Sylvanit, sind reiche Silber- und Gold-Mineralien (vergl. pag. 647).

Verbindungen mit Phosphor, Stickstoff, Kohlenstoff und Silicium.

Silberphosphid. Wenn weisser Phosphor auf geschmolzenes Silber geworfen wird, so wird derselbe aufgelöst zu einer homogenen Masse, welche beim Festwerden einen Theil des Phosphors unter Verbrennen entlässt (PELLETIER). Dies kann, wie DEBRAY (71) bemerkt, entweder die Folge einer einfachen Lösung von Phosphor in Silberphosphid sein, oder aber darin seinen Grund haben, dass bei höherer Temperatur ein phosphorreicheres Phosphid existirt, dessen Dissociationsspannung bei steigender Temperatur nicht zu-, sondern abnimmt, welche Erscheinung auch für Selenwasserstoff und Siliciumchlorür beobachtet worden ist. Die Erscheinung ist indessen analog der Absorption von Sauerstoff durch geschmolzenes Silber und dem »Spratzen« beim Erkalten.

Das Phosphid ist weiss, krystallinisch und lässt sich mit dem Messer schneiden. Es entspricht einigermaassen der Formel AgP.

Ein der Zusammensetzung Ag_2P_3 sich näherndes Phosphorsilber entsteht nach SCHRÖTTER (72), wenn man Silberpulver im Phosphordampf erhitzt. Es bildet eine grauschwarze Masse vom Vol.-Gew. 4·63, unlöslich in Salzsäure, löslich in Salpetersäure.

LANDGREBE (73) hat eine etwas phosphorreichere Verbindung durch Schmelzen von dreibasischem Silberphosphat und Kohle dargestellt.

Nach EMMERLING (74) entsteht das Phosphorsilber AgP als schwarze, spröde Masse, wenn man Silber und Phosphor im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt.

Wenn man Phosphorwasserstoff oder mit Phosphordampf vermischtes Kohlensäuregas in eine neutrale Silbernitratlösung leitet, so entsteht ein Niederschlag, welcher, nachdem er mittelst Schwefelkohlenstoffs von Phosphor befreit ist, neben Silber auch etwas Phosphorsilber enthält [FRESENIUS und NEUBAUER (75)].

Durch Einwirkung von mit Kohlensäure verdünntem Phosphorwasserstoffgas auf Silbernitratlösung entsteht nach POLECK und THÜMMEL (76) eine Doppelverbindung von Phosphorsilber und Silbernitrat, die aber durch Wasser sogleich zersetzt wird.

Silbernitrid. BERTHOLLET hat durch Einwirkung von Silberoxyd auf überschüssiges starkes Ammoniakwasser in der Kälte ein schwarzes, sehr explosives Pulver erhalten, das er als eine Verbindung von Silberoxyd mit Ammoniak $Ag_2O \cdot 2NH_3$ ansieht. Wenn man die davon abgegossene Flüssigkeit verdampft, so scheiden sich, während Ammoniak und etwas Stickstoff entweichen, kleine, glänzende Krystalle aus, die bei Berührung mit einem harten Gegenstande selbst innerhalb der Flüssigkeit auf's heftigste explodiren (BERTHOLLET's Knallsilber). BERZELIUS hält diesen Körper für ein Silbernitrid, Ag_3N. Nach Anderen ist es Amidsilber $NAgH_2$.

BERTHOLLET's Knallsilber hat nach RASCHIG (84) die Zusammensetzung NAg_3. Man erhält es am besten durch Erhitzen oder durch Zusatz von Alkohol zu einer concentrirten Lösung von Silberoxyd in Ammoniak. Durch längeres Erhitzen oder Stehen der Lösung an der Luft bildet sich neben Knallsilber auch metallisches Silber. Cyankaliumlösung löst das Knallsilber, indem sich Cyansilber bildet, welches sich im überschüssigen Cyankalium auflöst:

$$NAg_3 + 3KCy + 3H_2O = NH_3 + 3KHO + 3AgCy.$$

Ein Stickstoffsilber N_3Ag ist das Silbersalz der von CURTIUS (77) entdeckten merkwürdigen Stickstoffwasserstoffsäure $\overset{N}{\underset{N}{\|}} \!\!> NH$, welche eine grosse Analogie mit der Chlorwasserstoffsäure zeigt. Auch das Stickstoffsilber gleicht in mehreren Eigenschaften dem Chlorsilber. Wie dieses fällt es quantitativ aus, wenn die wässrige Lösung der Stickstoffwasserstoffsäure mit Silbernitratlösung zusammengebracht wird. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in concentrirten Mineralsäuren. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es zerlegt. Die Fällung bildet winzige Krystallaggregate, welche gegen 250° schmelzen und mit grünem Lichte äusserst heftig explodiren. Vom Licht wird das Stickstoffsilber nicht verändert. Es löst sich in wässrigem Ammoniak und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung in centimeterlangen, fast farblosen Nadeln, welche durch mechanische Einwirkung, ja schon beim Zerbrechen, mit beispielloser Heftigkeit explodiren.

Silbercarbid. Beim Erhitzen von Silber mit Kienruss im Tiegel beobachtete GAY LUSSAC (78) eine Gewichtszunahme von etwa 3 Proc., was einer Verbindung Ag_4C entspricht.

BERZELIUS bestätigte dies. Das Produkt behält das metallische Aussehen. Beim Auflösen in Salpetersäure bleibt der Kohlenstoff in Form schwarzer Flocken zurück.

GERHARDT und CAHOURS (79) erhielten die Verbindung Ag_2C durch Erhitzen von cuminsaurem Silber als mattgelbes Pulver. Dieselbe Verbindung anscheinend haben LIEBIG (80) und REDTENBACHER durch Erhitzen von Cyansilber dargestellt.

Die Verbindung Ag_2C_2 entsteht nach BERZELIUS (81), wenn die wässrige Lösung von brenztraubensaurem Silber erwärmt wird. Die von einem braunen Niederschlag filtrirte Flüssigkeit entwickelt beim Sieden Kohlensäure, wobei das Carbid sich als dunkelbraunes, metallisches Pulver ausscheidet.

Einen Körper derselben Zusammensetzung erhielt REGNAULT (82), als er maleïnsaures Silber im offenen Tiegel erhitzte, wobei die Zersetzung unter leichter Detonation eintrat und ein schwarzer Rückstand blieb.

Silbersilicid. Silber, welches mit Kieselsäure und Kohle geschmolzen worden ist, hinterlässt nach BERZELIUS beim Auflösen in Salpetersäure gelatinöse Kieselsäure. PERCY (83) hat indessen Verbindungen zwischen Silber und Silicium nicht erhalten.

G. BUCHAN giebt an, dass Siliciumwasserstoff, aus siliciumhaltigem Aluminium und Salzsäure entwickelt, mit Silbernitrat getränktes Papier braun färbe, wahrscheinlich unter Bildung einer Doppelverbindung von Siliciumsilber und Silbernitrat (86).

Verbindungen mit den Halogenen.

Silberchlorür. Schon SCHEELE beobachtete die Entwicklung von Chlor aus Silberchlorid, wenn das Licht darauf wirkt. Seine Meinung, dass dabei metallisches Silber entstehe, wurde von WETZLAR und WITTSTEIN bestritten, welche angaben, das Chlorsilber zersetze sich in Chlor und Silbersubchlorid. Auch aus den Versuchen H. W. VOGEL's geht hervor, dass durch Einwirkung der Sonnenstrahlen auf Silberchlorid eine Chlorentwicklung eintritt, indem ein Theil des Chlorids unter Schwarzwerden in Chlorür übergeht. v. BIBRA hat indessen an dem dem Licht ausgesetzten Silberchlorid eine Gewichtsverminderung nicht beobachten können.

Nach BIBRA (88) entsteht das Chlorür, wenn citronensaures Silberoxydul, welches bei der Behandlung von Silbercitrat mit Wasserstoff gebildet wird (s. pag. 683), oder Silberoxydul mit concentrirter Salzsäure digerirt wird. Der nach dem Trocknen schwarzen Masse schreibt v. BIBRA die Zusammensetzung Ag_4Cl_3 zu, während Andere die Formel Ag_2Cl aufstellen. Ein ähnlicher Körper verursacht die Schwärzung, welche beim Betupfen eines blanken Silberblechs mit Eisenchloridlösung auftritt. Auch durch Kupferchloridlösung, Salmiak, Kochsalz und andere Chloride wird metallisches Silber geschwärzt.

Während Silberchlorid durch Ammoniak leicht gelöst wird, scheidet dieses aus dem Chlorür metallisches Silber ab unter Bildung von gelöstem Silberchloridammoniak, $Ag_4Cl_3 + 9NH_3 = Ag + 3(AgCl \cdot 3NH_3)$.

Aehnlich wirken andere Lösungsmittel des Chlorsilbers, wie Cyankalium und Natriumthiosulfat. Salpetersäure löst aus dem Chlorür Silber auf und lässt Silberchlorid zurück.

NEWBURY (87) vermochte ein Silberchlorür nach der angegebenen Darstellungsmethode nicht zu erhalten.

Silberchlorid, AgCl. Dieser Körper kommt als Hornsilber natürlich vor (vergl. pag. 646). Aus den Lösungen der Silbersalze, mit Ausnahme des Thiosulfats, wird Chlorsilber durch Salzsäure oder lösliche Chloride in Form eines weissen, käsigen Niederschlags gefällt.

Das Chlorsilber ist ein weisses Pulver, welches in Wasser völlig unlöslich

ist. Dagegen löst es sich mehr oder weniger leicht in Säuren und vielen Salzlösungen.

Wenn man in der Kälte Silbernitratlösung in viel concentrirte Salzsäure giesst, so erscheint zunächst kein Niederschlag, indem das entstandene Chlorsilber in der Salzsäure gelöst bleibt. Diese kann davon 0·5 § ihres Gewichtes gelöst halten [J. PIERRE (88)]. Beim Verdünnen mit Wasser oder durch Verdampfen der Lösung scheidet es sich aus; im letzteren Falle in Oktaëdern. Auch Bromwasserstoffsäure wirkt etwas lösend. Jodwasserstoff setzt sich mit Chlorsilber zu Jodsilber und Chlorwasserstoff um.

Auch die gesättigten Lösungen von Metallchloriden wirken lösend. A. VOGEL (89) giebt in dieser Beziehung folgende Zahlen an:

100 Cbcm.	Salzsäure Vol.-Gew. = 1·165, kalt	lösen	0·2980	Grm.
„ „	„ „ „ siedend	„	0·5600	„
„ „	Salzsäure, verdünnt mit 1 Thl. Wasser	„	0·0560	„
„ „	„ „ „ 2 „ „	„	0·0180	„
„ „	„ „ „ 3 „ „	„	0·0089	„
„ „	„ „ „ 5 „ „	„	0·0035	„
„ „	Chlorbariumlösung, gesättigt	„	0·0143	„
„ „	Chlorstrontiumlösung „	„	0·0884	„
„ „	Chlorcalciumlösung „	„	0·0930	„
„ „	Chlornatriumlösung „	„	0·0950	„
„ „	Chlorkaliumlösung „	„	0·0472	„
„ „	Chlorammoniumlösung „	„	0·1575	„
„ „	Chlormagnesiumlösung „	„	0·1710	„

Nach THORPE (90) löst sich Chlorsilber in 50000 Thln. siedender Salpetersäure. Auch von einer heissen Lösung von Silbernitrat wird es gelöst. Nach RISSE (96) krystallisirt aus einer solchen Lösung eine Doppelverbindung beider Salze in bei 180° schmelzenden Prismen; nach DEBRAY (92) findet eine einfache Lösung statt und der nicht gelöste Theil wird allmählich krystallinisch.

Von einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd wird das Chlorsilber merklich gelöst. Aus der heiss gesättigten Lösung krystallisirt es beim Erkalten [WACKENRODER (93), FIELD (94)]. Die Fehler, die bei der Analyse hieraus entstehen können, wenn beide Metalle sich in salpetersaurer Lösung befinden, werden vermieden, wenn man etwas essigsaures Ammoniak zusetzt, da das Chlorsilber in essigsaurem Quecksilberoxyd nicht löslich ist. Nach STAS (95) liefert Mercurinitrat mit Chlorsilber in geringem Maasse Silbernitrat.

Leicht löst sich das Chlorsilber in wässrigem Ammoniak. Nach POHL wird 1 Thl. Chlorsilber von 67 Thln. Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gew. 0·986 gelöst; nach MILLON (96) und COMMAILLE löst 1 Liter Ammoniak vom spec. Gew. 0·924 51·6 Grm. Silber als frisch gefälltes Chlorsilber. Beim Verdunsten des Ammoniak scheidet das Chlorsilber sich aus diesen Lösungen in krystallinischer Form ab. Aus siedenden Lösungen kann man Knallsilber erhalten. TERREIL (97) hat beim Erkalten der heissen ammoniakalischen Lösung Krystalle der Verbindung $AgCl \cdot 2NH_3$ erhalten, welche an der Luft Ammoniak verlieren und von Wasser zersetzt werden.

Ein gutes Lösungsmittel für Chlorsilber ist ferner eine Lösung von Natriumthiosulfat, indem das lösliche Doppelsalz, $Ag_2S_2O_3 \cdot 2Na_2S_2O_3$, entsteht. Auch Cyankalium und Ammoniumbisulfit lösen das Chlorsilber leicht auf.

Viele Metalle, besonders Zink und Eisen, reduciren das Chlorsilber in Gegenwart von Schwefel- oder Salzsäure, indem der frei werdende Wasserstoff mit dem Chlor des Chlorids Salzsäure bildet. Ebenso wirkt Kupfer in Gegenwart von Ammoniak, wobei durch Wasserzersetzung Kupferoxyd entsteht und der Wasserstoff reducirend wirkt.

Beim Erhitzen schmilzt das Chlorsilber noch unterhalb der Rothgluth, nach CARNELLEY (98) bei 457° zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten eine schwach gefärbte amorphe Masse bildet, die sich mit dem Messer schneiden lässt; es ist das schon den Alchemisten bekannte Hornsilber. Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich merklich. Das Volumgewicht des geschmolzenen Chlorsilbers ist nach BOULLAY 5·5 bis 5·54. Die specifische Wärme ist 0·091 für 1 Grm.

STAS (99) hat beobachtet, dass die Löslichkeit des auf verschiedene Weise gefällten Chlorsilbers eine verschiedene ist. Er unterscheidet desshalb vier verschiedene Zustände, den gelatinösen, den käsig flockigen, den pulvrigen und den körnig schuppigen, krystallinischen oder geschmolzenen. Die letzte Form ist fast ganz unlöslich; erst 10 Millionen Thle. kalten Wassers lösen 1 Thl.; oberhalb 30° nimmt die Löslichkeit rasch zu. Das käsig flockige Chlorsilber ist am löslichsten; es entsteht beim Fällen einer kalten, verdünnten Silberlösung und geht beim Schütteln in die weniger lösliche pulverige Modification über. BERTHELOT (100) hat beim Lösen von frisch gefälltem, von länger aufbewahrtem, von stark getrockneten und von krystallisirtem Chlorsilber in Cyankaliumlösung etwas verschiedene Lösungswärmen beobachtet.

Wichtig ist die Zersetzung, welche das Chlorsilber unter dem Einfluss des Sonnenlichtes erfährt (s. Silberchlorür). Es wird dabei violett gefärbt; die Farbe geht dann in chokoladenbraun über, wird aber bei reinem Chlorsilber niemals ganz schwarz. Sei es, dass bei dieser Zersetzung Silberchlorür, sei es, dass Silber oder eine andere Silberverbindung entsteht, das Zersetzungsprodukt ist in Natriumthiosulfat unlöslich, während das unveränderte Chlorsilber durch dies Lösungsmittel entfernt werden kann. Hierauf beruht wesentlich die Photographie. Der violette und ultraviolette Theil des Spectrums wirken am stärksten auf Chlorsilber; jedoch verhält sich letzteres etwas verschieden, je nachdem dasselbe in Collodium oder in Gelatineemulsion suspendirt ist, und je nach der Durchsichtigkeit der Luft für die Spectralfarben.

Photochlorid. Das am Licht aus Chlorsilber gebildete braune Produkt ist nach CAREY LEA eine Verbindung von Silberchlorür und -chlorid, welche er als Photochlorid bezeichnet. HODGINSON hält das Photochlorid für eine Verbindung von Silberoxyd mit Silberchlorid, $Ag_2O \cdot 3AgCl$. Dies ist nicht unwahrscheinlich, denn dass bei der Belichtung von Chlorsilber Chlor frei wird, kann man schon durch den Geruch wahrnehmen, und andererseits hat BIBRA bemerkt, dass dabei kein Gewichtsverlust eintritt. HUNT (100) giebt an, dass, wenn Chlorsilber in einer am einen Ende geschlossenen und gebogenen Glasröhre, deren offenes Ende in Wasser taucht, belichtet wird, das Wasser in die Röhre steigt, ein Beweis, dass ein Theil Luft in der Röhre gebunden worden ist. Nach SAHLER (102) erleidet Chlorsilber, welches sich in einer Atmosphäre von reinem, trockenem Stickstoff befindet, im Lichte keine Färbung.

C. LEA unterscheidet Photochloride von verschiedener Farbe. Ein solches von schwarzer bis purpurner Farbe entsteht durch Einwirkung von Alkalihypochlorit auf fein vertheiltes reducirtes Silber. Salpetersäure extrahirt kein Silber

aus demselben. Derselbe Körper entsteht bei Behandlung von metallischem Silber mit Eisenchlorid. Ein ähnliches Produkt wird aus der ammoniakalischen Lösung von Chlorsilber durch Eisenvitriol oder Eisenchlorür gefällt und durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure isolirt. Rothes Photochlorid in verschiedenen Nüancen erhielt LEA durch Erhitzen von Silberoxyd bis 212° und Behandlung desselben mit Chlornatrium. Auch wenn der nach WÖHLER durch Reduction mittelst Wasserstoffs aus citronensaurem Silberoxyd gebildete Körper (s. pag. 683) mit Salzsäure behandelt wird, soll sich ein Photochlorid bilden (103).

Die helleren Photochloride verwandeln am Licht ihre Farbe in dunkles Purpur. Das dunkle Photochlorid wird durch Erhitzen auf 100° wieder in rothes verwandelt. Eine graue Farbe ist durch metallisches Silber bedingt, welches durch Salpetersäure entfernt werden kann. Normales Chlorid lässt sich aus dem Photochlorid, so dass nur Subchlorid übrig bliebe, durch Ammonium- oder Natriumchloridlösung nicht entfernen; es bleibt vielmehr metallisches, graues Silber zurück.

Chlorsilber-Ammoniak. Pulveriges Chlorsilber absorbirt nach H. ROSE (164) 17·9% Ammoniakgas. Dies entspricht der Verbindung $2AgCl \cdot 3NH_3$. Dieselbe giebt bei wenig erhöhter Temperatur das Ammoniak wieder aus. Man kann sie daher zur Bereitung von flüssigem Ammoniak benutzen, indem man die Abscheidung des Ammoniaks in einem geschlossenen, gekrümmten Rohre vornimmt.

ISAMBERT (105) schliesst aus der Dissociationsspannung des Chlorsilber-Ammoniaks, dass bei dem genannten Verfahren zwei Verbindungen entstehen können, nämlich bei einer Temperatur von 20 bis 25° der Körper $2AgCl \cdot 3NH_3$, bei 0° die ammoniakreichere Verbindung $AgCl \cdot 3NH_3$. Die Spannungen des aus beiden Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen entwickelten Ammoniaks sind die folgenden:

$2AgCl \cdot 3NH_3$		$AgCl \cdot 3NH_3$	
Temperatur	Spannungen in Millim. Quecksilber	Temperatur	Spannungen in Millim. Quecksilber
20°	93	0°	273
31	125	10·6	505
47	268	16·6	598·5
58·5	528	28·8	1355
71·5	946	32·4	1596
83·5	1593	34·2	1713
88·5	2013	34·9	1844
103	4880	54	4641
		57	4880

Wenn der Druck 4880 Millim., etwa 6½ Atm., erreicht hat, so findet bei einer äusseren Temperatur von 13·8° Verflüssigung des Ammoniaks statt. Beim Hinausgehen über die entsprechenden Temperaturen, 103° für den ersten, 570° für den zweiten Körper, tritt keine Zunahme des Druckes mehr ein. Bei 25° kann nur die Verbindung $2AgCl \cdot 3NH_3$ entstehen, nicht aber $AgCl \cdot 3NH_3$, da die Dissociationsspannung der letzteren schon bei 20° grösser als 760 Millim. Quecksilberdruck ist. HORSTMANN (106) hat diese Resultate im allgemeinen bestätigt.

Silberbromür. Ein dem Silberchlorür entsprechender Körper scheint durch Einwirkung des Lichtes auf Bromsilber zu entstehen. Die Bromentwicklung

dabei ist mittelst eines Jodkalium-Stärkekleister-Papiers leicht nachweisbar. SAHLER nimmt indessen bei der Einwirkung des Lichts auf Bromsilber, ähnlich wie beim Chlorsilber, die Entstehung eines Silberoxybromids an, C. LEA die Bildung eines Photobromids.

Silberbromid, AgBr. Die Verbindung kommt in Mexiko und Chile natürlich vor. Durch Mischung von Silbernitratlösung mit Bromwasserstoffsäure oder einem Alkalibromid fällt dieselbe als gelblich weisser, käsiger Niederschlag aus.

STAS (107) unterscheidet sechs verschiedene Zustände des Bromsilbers.

1. Flockig-käsiges Bromsilber fällt ganz weiss aus, wenn man überschüssiges Silbernitrat in der Kälte mit verdünnten Lösungen von Bromiden oder Bromwasserstoff versetzt.

2. Das flockige Bromsilber ist tiefgelb, wenn man das Bromid im Ueberschuss anwendet. Beide Formen zerfallen rasch, wenn die Flüssigkeit neutral ist und geschüttelt wird, langsam, wenn die Flüssigkeit sauer ist. Das flockige Bromsilber, besonders das gelbe, backt allmählich zusammen und erhärtet an der Luft zu einer undurchsichtigen, hornartigen Masse. Am Licht wird das flockige Bromsilber rasch dunkel gefärbt, das erhärtete wird nur grünlich.

3. Das pulverige, weisse Bromsilber entsteht durch Schütteln der vorigen Modificationen mit Wasser sehr schnell, wenn die Flocken aus neutraler, sehr langsam, wenn sie aus saurer Lösung gefällt waren. Nach dem Trocknen bei Lichtabschluss bleibt es pulverig und gelbweiss; es zerfällt bei der geringsten Berührung. Erwärmt man dasselbe, so wird es hart und nimmt

4. eine intensiv gelbe Farbe an. Licht wirkt rascher darauf ein, als auf pulveriges Chlorsilber.

5. Körniges, weissgelbes Bromsilber entsteht, wenn man mit Wasser angerührtes flockiges oder pulveriges Bromsilber in siedendes Wasser giesst. Es verwandelt sich sofort in einen feinen, körnigen Staub. Es entsteht ferner, wenn man in eine siedende Lösung von Silbernitrat (1 : 1000) siedende, sehr verdünnte Bromammoniumlösung giesst. Nach tagelangem Sieden bildet das in Wasser vertheilte körnige Bromsilber eine milchige Suspension im Wasser und setzt sich dann sehr langsam als perlweisses Pulver ab. Dies wird in Berührung mit Bromammonium sofort intensiv gelb. Das körnige gelbe und perlweisse Bromsilber sind die lichtempfindlichsten Körper, welche man kennt.

6. Die letzte Modification ist das krystallisirte oder geschmolzene Bromsilber von rein gelber Farbe.

H. W. VOGEL (113) unterscheidet nur zwei Bromsilbermodifikationen, das aus wässriger Lösung und das aus Lösungen in absolutem Alkohol gefällte. Jenes nennt er blauempfindlich, dieses violettempfindlich, nach den Spectralfarben, welche die grösste chemische Wirkung darauf ausüben.

Auch thermochemische Versuche von BERTHELOT (108) deuten auf zwei Formen des Bromsilbers. Wenn man Silbernitratlösung mit Bromkalium fällt, so wird die Temperatur sofort stabil, und es entwickeln sich 20·7 Cal. Giesst man aber Silbernitrat in Bromkaliumlösung, so werden zunächst 17·6 Cal. entwickelt; die Temperatur steigt dann noch allmählich, bis man 20·6 Cal. erhält. Dies zeigt, dass im letzteren Falle das gefällte Bromsilber unter Freiwerden von 3 Cal. in einen stabileren Zustand übergeht.

Das Bromsilber schmilzt nach CARNELLAY (109) bei 434°. Sein Volumgewicht ist 6·35. Die specifische Wärme beträgt pro Gramm 0·174 Cal.

Das flockige und pulverige Bromsilber ist nur bei Temperaturen über 33° in Wasser wenig löslich, das körnige bei Temperaturen über 50° (STAS).

Nach POHL (110) ist Bromsilber 30mal weniger löslich in Ammoniak, als es Chlorsilber ist.

Mercurinitratlösung löst es in der Wärme. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Bromsilber in krystallisirter Form ans [DEBRAY (111)].

Alkalibromidlösungen lösen es leicht auf, indem Doppelverbindungen entstehen. Beim Erhitzen des Bromsilbers im Chlorstrom wird es zu Chlorsilber verwandelt. Trockenes Bromsilber absorbirt nach RAMMELSBERG (112) kein Ammoniakgas.

Silberjodid, AgJ, kommt in Mexiko, Spanien, der Bretagne als seltenes, hexagonal krystallisirendes Mineral vor. Es bildet Rhomboëder, deren Winkel nahezu 90° beträgt. Unter Einwirkung der Wärme verkürzt sich die Hauptachse, während die horizontale Achse sich ausdehnt (FIZEAU), so dass der Winkel 90° erreicht wird und der Krystall dann kubisch ist. Diese Umwandlung verbraucht Wärme (— 1·6 Cal.) und vollzieht sich bei 146° [MALLARD und LE CHATELIER (114)].

Gewöhnlich erhält man das Jodsilber als gelben Niederschlag, wenn man Silbernitratlösung mit Jodwasserstoffsäure oder Alkalijodid versetzt. Ist die Silberlösung im Ueberschuss vorhanden, so ist der Niederschlag mehr orangegelb und körnig; beim Eingiessen von Silbernitrat in überschüssige Jodkaliumlösung ist der Niederschlag blassgelb und pulverig. Jener ist lichtempfindlich, dieser, wenn er im Dunkeln vollkommen ausgewaschen worden ist, färbt sich nicht im Licht.

Das Jodsilber schmilzt bei dunkler Rothgluth zu einer je nach der Temperatur gelben, rothen oder dunkelrothbraunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelben, hornartigen Masse erstarrt. Nach CARNELLEY liegt der Schmelzpunkt bei 530°.

Das Volumgewicht des geschmolzenen Jodsilbers ist nach KARSTEN 5·0262, nach BOULLAY 5·614, nach DEVILLE bei 0° 5·687, das des krystallisirten 5·669 bei 14° (DAMOUR). Die Dichtigkeit nimmt mit der Temperatur etwas zu bei 146°, von da ab wird dieselbe geringer. Die Dampfdichte ist von DEWAR und SCOTT (113) zu 428 bestimmt worden. Die Formel Ag_2J_2 verlangt 470. Nach RODWELL (116) existirt es in drei Modificationen. Bei Temperaturen zwischen dem Schmelzpunkt und 116° bildet es eine zähe, plastische Masse von röthlicher Farbe. Bei 116°, im Zustande der grössten Dichtigkeit, geht es in den krystallinischen Zustand über und ist dann grünlich-grau und brüchig. Wird es aber geschmolzen und durch Einbringen in kaltes Wasser rasch abgekühlt, so bildet es eine amorphe, gelbe, brüchige Masse.

Die specifische Wärme ist 0·062 pro Gramm.

Das Jodsilber unterscheidet sich dadurch wesentlich von Brom- und Chlorsilber, dass es in wässrigem Ammoniak nahezu unlöslich ist. Nach MARTINI (117) löst sich 1 Thl. Jodsilber in 2560 Thln. Ammoniakflüssigkeit von 0·960 Vol.-Gew. Nach POHL bedarf 1 Thl. 1975 Thle. Ammoniak von 0·986 Vol.-Gew.

Es löst sich, wie die übrigen Silbersalze, in Natriumthiosulfat und in Cyankaliumlösung, auch in Chlornatrium. Von Mercurinitratlösung wird es in der Wärme leicht aufgenommen und krystallisirt daraus beim Erkalten.

Concentrirte heisse Jodwasserstoffsäure löst Jodsilber leicht auf. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten zunächst grosse, farblose und unbeständige Blätter, wahrscheinlich die Verbindung $AgJ \cdot HJ$, aus, dann die hexagonalen

Krystalle des Jodsilbers (ST. CLAIRE-DEVILLE). BERTHELOT (119) hat die Verbindung $3AgJ \cdot HJ + 7H_2O$ isolirt.

Jodsilber-Ammoniak. Trockenes Jodsilber absorbirt Ammoniakgas, wobei es weiss wird. Nach RAMMELSBERG (120) entsteht die Verbindung $2AgJ \cdot NH_3$. ISAMBERT hat die Dissociationsspannung dieser Verbindung bestimmt zu 29 Millim. Quecksilber bei 20°, 460 Millim. bei 76°. Durch Erhitzen von Jodsilber-Ammoniak mit überschüssigem Ammoniak im geschlossenen Gefässe bei 100° hat TERREIL (121) eine in Blättchen krystallisirende Verbindung erhalten, welche an der Luft violett wird, und deren Zusammensetzung $AgJ \cdot 2NH_3$ ist.

Silber-Kaliumjodid. Eine concentrirte heisse Lösung von Jodkalium löst Jodsilber reichlich auf. Es entstehen dabei Doppelverbindungen, welche durch Wasser zersetzt werden. BOULLAY (122) hat die verschieden krystallisirenden Salze $AgJ \cdot 2KJ$ und $AgJ \cdot KJ$ dargestellt. DITTE, der die Lösung in einer kalt gesättigten Jodkaliumlösung bei 70° ausführte, erhielt die Verbindung $AgJ \cdot 3KJ + \frac{1}{2}H_2O$; BERTHELOT (123) hat aus der Mutterlauge dieses noch die Verbindung $2AgJ \cdot 3KJ + H_2O$ isolirt. Aus einer Lösung von 3 Mol. Jodkalium, 1 Mol. Jodsilber und 8 At. Jod in wenig Wasser scheidet sich nach JOHNSON (126) zunächst Kaliumsilberjodid, dann Kaliumtrijodid, zuletzt das Polyjodid, $AgK_3J_{12} \cdot KJ + 5H_2O$, in schwarzen, zerfliesslichen Krystallen aus.

Silber-Calciumjodid, $2AgJ \cdot CaJ_2 + 6H_2O$, entsteht nach MAXWELL SIMPSON (124) in langen, glänzenden Nadeln, wenn man eine heisse, concentrirte Jodcalciumlösung bis zur Sättigung mit Jodsilber versetzt.

Silberjodid-Mercurinitrat, $4AgJ \cdot 2Hg(NO_3)_2 + H_2O$, hat PREUSS (125) aus einer heiss bereiteten Lösung von Jodsilber in Mercurinitrat in Form farbloser Nadeln erhalten.

Jodsilber löst sich, im Gegensatz zu Chlor- und Bromsilber leicht in Silbernitratlösung auf, indem verschiedene Doppelsalze entstehen. Dies ist für die photographische Praxis von Wichtigkeit. Die für den Negativprocess erforderliche lichtempfindliche Jodsilberschicht wird erzeugt, indem die Jodalkalimetall enthaltende Collodiumschicht in Silbernitratlösung getaucht wird. Damit das entstehende Jodsilber sich nicht wieder in der überschüssigen Silberlösung auflöse, muss diese vorher mit Jodsilber gesättigt sein. Alkohol, Aether, Essigsäure, Salpetersäure befördern die Löslichkeit des Jodsilbers in Silbernitrat. Mit zunehmender Wärme nimmt die Löslichkeit ab. Durch Wasser wird das Jodsilber wieder ausgeschieden, so dass eine 3proc. Silberlösung kein Jodsilber mehr aufnimmt (113).

Silberfluorid, AgFl. Durch Auflösen von Silberoxyd oder Silbercarbonat in wässriger Fluorwasserstoffsäure und Verdunsten der Lösung erhält man farblose, grosse Prismen von der Zusammensetzung $AgFl + 2H_2O$. Dieselben sind zerfliesslich und sehr leicht schmelzbar [FREMY (127)]. Im Vacuum verliert das Salz sein Krystallwasser. Dabei bildet sich immer etwas Silberoxyfluorid. Wenn dies durch Schmelzen des gelben, zerfliesslichen Pulvers zerstört wird, hat man eine hornartige, schwarze, glänzende Masse, welche etwas metallisches Silber enthält. An der Luft geschmolzen, zersetzt sich das schwarze, wasserfreie Fluorsilber in Folge Einwirkung der Luftfeuchtigkeit [GORE (128)],

$$2AgFl + H_2O = Ag_2 + 2HFl + O.$$

Das schmelzende Salz greift Platingefässe, noch stärker Silbergefässe an. Das trockene Salz absorbirt 844 Vol. Ammoniakgas.

GUNTZ (129) erhielt das Fluorid durch Herstellung einer übersättigten Lösung,

in welcher durch Einführung eines Krystalls das gewässerte Salz zur Krystallisation gebracht wurde. Beim Trocknen des so bereiteten Salzes im Vacuum soll sich weder Oxyfluorid noch metallisches Silber bilden.

MARIGNAC hat in ähnlicher Weise das Hydrat $AgFl + H_2O$ in grossen, zerfliesslichen Quadratoktaëdern erhalten, welche bei der geringsten Temperaturerhöhung sich gelbbraun färben.

Silberoxyfluorid scheint sich beim Uebergiessen von Fluorsilber mit Flusssäure zu bilden, da dabei viel Wärme frei wird (GUNTZ). Dem beim Eindampfen der wässrigen Lösung von Fluorsilber in gelben Kryställchen entstehenden Oxyfluorid schreibt PFAUNDLER (130) die Zusammensetzung $AgFl \cdot AgHO$ zu.

Das Fluorsilber hat vielfach zu Versuchen zur Darstellung von Fluor gedient.

Siliciumfluorsilber, $Ag_2SiFl_6 + 2H_2O$, wird durch Eindampfen der Lösung von Silberoxyd in Kieselfluorwasserstoffsäure in Form weisser, zerfliesslicher Krystalle erhalten. Es schmilzt schon unter 100° und hinterlässt beim Glühen einen Rückstand von Silber und etwas Kieselsäure. Nach Zusatz von etwas Ammoniak zu der wässrigen Lösung entsteht ein hellgelbes, basisches Salz [MARIGNAC (131)].

Sauerstoffhaltige Salze.

Silberhypochlorit, unterchlorigsaures Silber, $AgClO$. Wenn man Silbernitratlösung mit einer Alkali enthaltenden Chlorkalklösung versetzt, so fällt neben viel Chlorsilber auch Silberoxyd aus. Die überstehende Flüssigkeit zeigt stark entfärbende Wirkung. Beim Filtriren zersetzt sich das darin enthaltene Silberhypochlorit, indem Sauerstoff entweicht und Silbersuperoxyd neben Chlorsilber gebildet wird. Bei Anwendung von ganz neutralem Chlorkalk oder von unterchlorigsaurem Alkali scheidet sich nur Chlorsilber ab. Die das Silberhypochlorit enthaltende Bleichflüssigkeit ist sehr unbeständig, indem sich wieder Chlorsilber ausscheidet. Aehnliche Resultate erhält man durch Einwirkung von Chlor auf Silberoxyd oder Silbersalzlösungen [BALARD 132)].

Nach STAS (133) bildet sich, wenn man Chlor auf einen Ueberschuss von in Wasser vertheiltem Silberoxyd oder Silbercarbonat unter fortwährendem Umschütteln einwirken lässt, zunächst unterchlorige Säure, welche dann langsam auf einen Theil des Silberoxyds oder -carbonats einwirkt,

$$Ag_2O + 2Cl_2 + H_2O = 2AgCl + 2ClOH$$
$$Ag_2O + 2ClOH = 2AgClO + H_2O.$$

Bei Ueberschuss an Chlor bildet sich nur Chlorsilber und unterchlorige Säure. Die Lösung des Silberhypochlorits wirkt stark bleichend; sie zersetzt sich in der Ruhe und im Dunkeln allmählich, beim Erwärmen auf 60° schnell in Chlorsilber und Silberchlorat:

$$3AgClO = 2AgCl + AgClO_3.$$

Silberchlorit, chlorigsaures Silber, $AgClO_2$. Man bereitet dies Salz nach MILLON (134) durch Wechselzersetzung zwischen Silbernitrat und chlorigsaurem Alkali, dessen Lösung einen geringen Ueberschuss von Alkali enthalten muss. Der Silberoxyd enthaltende Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Silberchlorit in gelben Krystallschuppen aus. Das trockne Salz verpufft bei 105°. Wird es mittelst eines Glasstabes mit Schwefelblumen gemengt, so wird der Schwefel entzündet. Die geringste Spur Säure zersetzt das Salz, indem die freiwerdende chlorige Säure mit chlorigsaurem Silber Chlorsilber, Silberchlorat und Chlorsäure bildet,

$$2AgClO_2 + HClO_2 = AgCl + AgClO_3 + HClO_3.$$

Die Chlorsäure setzt wiederum chlorige Säure in Freiheit, welche wieder auf das chlorigsaure Silber einwirkt, und so fort, so dass die Gesammtreaction ihren Ausdruck durch die Gleichung findet:

$$3AgClO_2 = AgCl + 2AgClO_3.$$

Silberchlorat, chlorsaures Silber, $AgClO_3$. Man erhält das Salz durch Sättigen von wässriger Chlorsäure mit Silberoxyd und Verdampfen der Lösung zur Krystallisation [VAUQUELIN (133)], oder nach STAS, indem man Chlorgas auf in Wasser suspendirtes Silberoxyd oder Silbercarbonat einwirken lässt, wobei zunächst Silberhypochlorit in Lösung geht, das sich dann in Chlorsilber und Silberchlorat zersetzt. Es muss bei der Reaction das Silbercarbonat, bezw. -oxyd immer im Ueberschuss sein, weil sonst das Chlor die Zersetzung des Chlorats in Chlorsilber, Chlorsäure und Ueberchlorsäure veranlassen würde [WÄCHTER (136)]. Das Silberchlorat bildet kleine quadratische Prismen, welche sich in 5 Thln. kaltem und in 2 Thln. siedendem Wasser lösen (WÄCHTER). Auch in Alkohol ist das Salz löslich. Das Volumgewicht ist nach SCHRÖDER 4·43. Das Salz schmilzt bei 230°; in höherer Temperatur zersetzt es sich, indem Chlorsilber zurückbleibt. Rasch erhitzt, explodirt es. Im Gemisch mit brennbaren Körpern detonirt es durch Druck leichter als Kaliumchlorat.

Silberchlorat-Ammoniak, $AgClO_3 \cdot 2NH_3$, entsteht nach WÄCHTER durch Auflösen von Silberchlorat in Ammoniakflüssigkeit und Verdunsten der Lösung. Das Salz scheidet sich in wasserfreien Prismen aus, welche in Wasser, sowie in Alkohol löslich sind. Der Körper schmilzt bei 100° unter Ammoniakverlust. Der Rückstand besteht aus Chlorsilber, wenn die Temperatur nicht über 270° hinausgeht. Rasch erhitzt, explodirt das Salz mit Feuererscheinung. Kali fällt aus der Lösung einen grauen Niederschlag von Knallsilber.

Kalium-Silberchlorat, $AgClO_3 \cdot KClO_3$, entsteht nach PFAUNDLER (130) in grossen Krystallen beim Erhitzen von Fluorsilber mit Kaliumchlorat im zugeschmolzenen Rohre.

Silberperchlorat, überchlorsaures Silber, $AgClO_4$, ist von SERULLAS durch Auflösen von Silberoxyd in wässriger Ueberchlorsäure und Eindampfen der Lösung dargestellt worden. Das Salz bleibt als weisses, zerfliessliches Pulver zurück, welches auch in Alkohol löslich ist. Beim Erhitzen schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, wobei nur eine geringe Menge Chloisilber gebildet wird. Etwas unterhalb der Glühhitze zersetzt es sich plötzlich. Papier, welches mit einer Lösung des Salzes getränkt ist, verpufft heftig, wenn es bis auf 200° erhitzt wird.

Silberhypobromit. Nach BALARD wird in Wasser vertheiltes Silberoxyd von Brom angegriffen, indem sich Bromsilber ausscheidet und unterbromigsaures Silber in Lösung geht. Diese ist leicht zersetzlich.

Silberbromat, $AgBrO_3$. Man erhält das Salz durch Einwirkung von Bromsäure auf Silberoxyd; es kann wegen seiner Schwerlöslichkeit aber auch durch Wechselzersetzung zwischen Silbernitrat und Kaliumbromat dargestellt werden. Beim Auswaschen hält das so dargestellte Salz etwas Silbernitrat hartnäckig zurück. Bei Anwendung von Silbersulfat erhält man es rein.

Es bildet weisse, glänzende quadratische Prismen, isomorph mit Silberchlorat [MARIGNAC (138)]. Es zerfällt beim Erhitzen wie das Chlorat.

Silberbromat-Ammoniak, $AgBrO_3 \cdot 2NH_3$, fällt beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung von Silberbromat in farblosen Prismen aus, welche an

der Luft Ammoniak verlieren, von Wasser zersetzt werden, und beim Erhitzen lebhaft explodiren [RAMMELSBERG (139)].

Silberjodat, $AgJO_3$, fällt als weisser Niederschlag aus, wenn eine Silberlösung mit Jodsäure oder Kaliumjodat versetzt wird. Dasselbe ist in Wasser, sowie in verdünnter Salpetersäure unlöslich, leicht löslich in Ammoniak. Aus der ammoniakalischen Lösung krystallisirt es in glänzenden monoklinen Prismen, welche kein Ammoniak enthalten [MARIGNAC (140)]. Beim Erhitzen zerfällt es in Jodsilber und Sauerstoff [RAMMELSBERG (141)]. Mit Salzsäure setzt es sich um in Chlorsilber und Chlorjod [MILLON (182)].

$$AgJO_3 + 6HCl = AgCl + JCl_3 + Cl_2 + 3H_2O.$$

Mit concentrirter Schwefelsäure lässt es sich auf 300° erhitzen, ohne dass Jod oder Sauerstoff frei wird; bei Gegenwart von organischem Stoff wird aber schon bei 170° Jod ausgeschieden und Kohlensäure und Wasser gebildet. LADENBURG (143) hat auf dies Verhalten ein Verfahren zur directen Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Substanzen begründet.

Silberperjodate. a) Pentasilberperjodat, Ag_5JO_6 oder $5Ag_2O \cdot J_2O_7$ ist ein braunes Pulver, welches nach RAMMELSBERG durch Fällen von Alkaliperjodat mit Silbernitrat erhalten wird, wobei die Flüssigkeit neutral oder schwach sauer sein muss. Beim Erhitzen hinterlässt es als Rückstand $AgJ + 4Ag$.

b) $Ag_8J_2O_{11}$ oder $4Ag_2O \cdot J_2O_7$. Dies basische Salz entsteht nach LAUTSCH, (144), wenn man das gelbe unter (e) beschriebene Salz $Ag_4J_2O_9 + 3H_2O$ in Salpetersäure löst und der Lösung Ammoniak zusetzt. Es bildet sich dann ein brauner Niederschlag, welcher in einem Ueberschuss von Säure oder von Ammoniak löslich ist.

c) Trisilberperjodat, Ag_3JO_5 oder $3Ag_2O \cdot J_2O_7$, ist von FERNLUND (145) durch Einwirkung von Natriumperjodat auf Silbernitrat dargestellt worden. Es ist nicht genau beschrieben (s. unter a.).

d) $Ag_{10}J_4O_{19}$ oder $5Ag_2O \cdot 2J_2O_7$ wurde von LAUTSCH durch Uebergiessen des Natriumperjodats $Na_4J_2O_9 + 3H_2O$ mit soviel Silbernitratlösung, dass auch nach dem Erwärmen noch Silber in Lösung ist, dargestellt.

$$2Na_4J_2O_9 + 10AgNO_3 + H_2O = Ag_{10}J_4O_{19} + 8NaNO_3 + 2HNO_3.$$

Es bildet ein braunes Pulver, das nach dem Sieden fast schwarz aussieht.

e) Tetrasilberperjodat, $Ag_4J_2O_9 + 3H_2O$ oder $2Ag_2O \cdot J_2O_7 + 3H_2O$. Wenn man ein Alkaliperjodat in verdünnter Salpetersäure auflöst und die Lösung mit Silbernitrat versetzt, so fällt ein grünlich-gelber Niederschlag aus, den man in schwacher Salpetersäure auflösen kann. Beim Verdampfen dieser Lösung scheiden sich kleine, glänzende, strohgelbe Rhomboëder von obiger Zusammensetzung aus. Dieselben sind sowohl in Salpetersäure, als auch in Ammoniak löslich (MAGNUS u. AMMERMÜLLER).

Durch Erwärmen derselben auf 100° geht Wasser fort, und es bleibt das Salz $Ag_4J_2O_9 + H_2O$ als braunschwarzes Pulver, welches nach dem Zerreiben roth ist. Dies rothe Salz entsteht auch anfänglich bei der Fällung von Natriumperjodat mit Silbernitrat, verwandelt sich aber bald in gelbes Salz. Es bildet sich ferner durch Behandlung des gelben Salzes mit heissem Wasser. Beide Hydrate verlieren bei 110° das Krystallwasser. In höherer Temperatur entweicht Sauerstoff, und es bleibt ein Rückstand von Jodsilber und Silber.

f) Monosilberperjodat, $AgJO_4$, entsteht, wenn man das gelbe Salz $Ag_4J_2O_9 + 3H_2O$ bis nahe zur Sättigung in Salpetersäure löst und die Lösung verdampft. Es scheidet sich dann in orangegelben Krystallen aus. Beim Er-

hitzen auf 175° spaltet es sich in Sauerstoff und Silberjodat; dann wird auch dieses zersetzt.

Durch Wasser wird es in basisches Salz und Ueberjodsäure zersetzt. Wenn man die Krystalle mit kaltem Wasser übergiesst, so entsteht das gelbe Salz $Ag_4J_2O_9 + 3H_2O$; mit warmem Wasser das rothe Salz $Ag_4J_2O_9 + H_2O$. In beiden Fällen löst das Wasser Ueberjodsäure auf. Hierin besteht das beste Verfahren zur Darstellung einer reinen Lösung dieser Säure. Das neutrale Perjodat löst sich in Salpetersäure und krystallisirt beim Verdampfen dieser Lösung unverändert.

Silbernitrit, salpetrigsaures Silber, $AgNO_2$. Beim Erhitzen von Silbernitrat entsteht zunächst das salpetrigsaure Salz. Gewöhnlich ist die Schmelze graubraun gefärbt, weil etwas Silberoxyd gebildet ist. Man nimmt sie dann mit heissem Wasser auf, filtrirt und bringt die Lösung zur Krystallisation (Persoz) (146). Am besten stellt man das Silbernitrit durch Wechselzersetzung her. Wenn das zur Fällung benutzte Natriumnitrit freies Natron enthält, so fällt natürlich Silberoxyd mit aus, und man muss den Niederschlag mit heissem Wasser behandeln und heiss von dem Silberoxyd filtriren. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Salz in schwach gelblichen, fast farblosen Prismen. Ein Ueberschuss des Alkalinitrits ist möglichst zu vermeiden, da sich sonst ein Doppelsalz bildet. V. Meyer (147) empfiehlt, concentrirte warme Lösungen von 10 Thln. salpetrigsaurem Kalium und 16 Thln. salpetersaurem Silber zu mischen und abzukühlen.

Das Silbernitrit löst sich nach Mitscherlich in 120 Thln. Wasser von 15°, nach Fischer (148) in 300 Thln. kaltem Wasser; in heissem Wasser ist es reichlich löslich. In der Wärme zersetzt sich das Nitrit. Zwischen 85 und 140° im offenen Tiegel erhitzt, bildet es nach Divers (149) Silber, Silbernitrat und salpetrige Säure:

$$3AgNO_2 = Ag_2 + AgNO_3 + N_2O_3.$$

Wenn der Tiegel geschlossen ist, so entsteht Stickoxyd:

$$2AgNO_2 = Ag + AgNO_3 + NO.$$

Bei stärkerem Erhitzen wird auch das Nitrat zersetzt, und es bleibt schliesslich metallisches Silber zurück.

Das Silbernitrit dient zur Darstellung der Nitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe, indem man dasselbe auf die Halogenverbindungen der Alkoholradicale einwirken lässt. So entsteht mit Jodmethyl nicht der Salpetrigsäure-Methyläther, sondern das isomere Nitromethan. Um so vollkommener ist die Reaction, je mehr Wasserstoff mit dem mit Halogen vereinigten Kohlenstoffatom verbunden ist.

Silbernitrit-Ammoniak. Aus einer Lösung von Silbernitrit in warmer concentrirter Ammoniakflüssigkeit hat Mitscherlich grosse Krystalle erhalten. Reychler (150) beschreibt drei verschiedene ammoniakalische Silbernitritverbindungen.

Aus der Lösung des Nitrits in concentrirtem Ammoniak scheiden sich glänzende gelbe Prismen der Verbindung $AgNO_2 \cdot NH_3$ aus, welche in Wasser wenig, noch weniger in Alkohol und nicht in Aether löslich sind. Das Salz schmilzt bei 70° und krystallisirt beim Erkalten. Es verliert indess etwas Ammoniak beim Schmelzen, selbst beim Verdampfen der wässrigen Lösung.

Mit Jodäthyl zersetzt sich das Salz beim Erwärmen unter Bildung von Aethylnitrit und Ammoniak:

$$AgNO_2 \cdot NH_3 + C_2H_5J = C_2H_5 \cdot NO_2 + NH_3.$$

Bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich, allerdings nicht vollständig, folgende Reaction:

$$2AgNO_2 \cdot NH_3 + C_2H_5J = AgJ + C_2H_5 \cdot NO_2 + AgNO_2 \cdot 2NH_3.$$

Silbernitritdiammoniak, $AgNO_2 \cdot 2NH_3$, entsteht, wenn die Monoammoniakverbindung mit der berechneten Menge alkoholischer Ammoniaklösung geschüttelt wird. Auf Zusatz von Aether zu der alkoholischen Lösung wird das Salz als weisse Krystallmasse ausgefällt. Dasselbe giebt an der Luft Ammoniak aus und zieht Wasser an. Aus der wässrigen Lösung erhält man durch Verdunstung das Monoammoniaksilbernitrit.

Silbernitrittriammoniak, $AgNO_2 \cdot 3NH_3$, entsteht aus der Monoammoniakverbindung durch Absorption von Ammoniakgas, was unter bis zum Schmelzen gehender Wärmeentwicklung vor sich geht. Die weisse Masse giebt an der Luft Ammoniak aus und zerfliesst durch Wasseraufnahme.

Kalium-Silbernitrit, $2(AgNO_2 \cdot KNO_2) + H_2O$, scheidet sich beim Erkalten einer 70° warmen Mischung der Lösungen der Componenten in rhombischen Prismen aus, welche sich in einer kleinen Menge Wasser lösen, von viel Wasser aber zersetzt werden, indem das Kaliumsalz in Lösung geht und das Silbernitrat sich ausscheidet [FISCHER, LANG (151) HAMPE (152)].

Mit Natriumnitrit entsteht ein ähnliches Doppelsalz.

Ein basisches Silbernitrit entsteht nach PROUST (wie BERZELIUS in seinem Lehrbuch angiebt), wenn neutrale Silbernitratlösung mit gepulvertem Silber zum Sieden erhitzt wird, bis sich kein Silber mehr auflöst. Die Lösung ist hellgelb und lässt sich bis zum Vol.-Gew. 2·4 eindampfen, ohne zu krystallisiren. Bei weiterem Eindampfen erhält man eine Salzmasse, die bei der Behandlung mit Wasser sich zersetzt in sich lösendes neutrales Nitrit und in basisches Nitrit, welches als gelbes Pulver zurückbleibt. Nach PROUST kann dies auch das Nitrit des Silberoxyduls sein; es ist nicht genau untersucht worden.

Silberhyponitrit, untersalpetrigsaures Silber, Nitrosylsilber, AgNO. Diese Verbindung ist das Silbersalz der hypothetischen untersalpetrigen Säure, welche, wie DIVERS (153) zuerst beobachtet hat, durch Reduction von Nitraten oder Nitriten entsteht. Wenn man eine abgekühlte Lösung von Natriumnitrat mit Natriumamalgam behandelt, so tritt erst lebhafte Gasentwicklung ein, nachdem 2 At. Natrium auf 1 Mol. Nitrat zugesetzt worden sind. Nach Neutralisation der Lösung mit Essigsäure scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat das Salz AgNO, in allerdings nur geringer Menge, aus. Es bildet einen gelben, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag. Durch Auflösen in verdünnter Salpetersäure und vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zur Lösung erhält man den Körper vollständig rein. Derselbe ist in verdünnter Salpetersäure, sowie in Ammoniak löslich; von concentrirter Salpetersäure wird er unter Entwicklung rother Dämpfe zersetzt, von Essigsäure desgleichen unter Entwicklung von Stickoxyd; auch beim Trocknen tritt Zersetzung ein. Nach ZORN (154) erhält man den Körper in besserer Ausbeute, wenn man Alkalinitrit mit Natriumamalgam reducirt.

Nach VAN DER PLAATS (155) löst der Körper sich ohne Zersetzung in Salpetersäure und in Schwefelsäure. Das Salz zersetzt sich bei 110°, bei raschem Erhitzen verpufft es.

ZORN (156) hat Natriumhyponitrit auch durch Elektrolyse von Natriumnitritlösung dargestellt, indem Quecksilber als negative Elektrode benutzt wurde. Aus der mit Essigsäure neutralisirten Lösung wurde durch Silbernitrat das Silbersalz gefällt. Auch frisch gefälltes Eisenhydroxydul bewirkt die Reduction des Alkali-

nitrits zu Hyponitrit. Indessen ist das Natriumamalgam-Verfahren das ausgiebigste.

BERTHELOT und OGIER (157) schliessen aus den Analysen des sorgfältig bereiteten, im luftleeren Raum und im Dunkeln getrockneten gelben Salzes, dass dasselbe die Zusammensetzung $Ag_4N_4O_5$ hat. Beim Erhitzen in einer luftleeren Röhre oder im Kohlensäurestrom zersetzt sich das Salz in Silber, salpetrige Säure und Stickoxyd nach der Gleichung.

$$Ag_4N_4O_5 = 2Ag_2 + 2NO + N_2O_3.$$

Das Hyponitrit wird in Gegenwart von Salzsäure durch Bromwasser oxydirt:

$$Ag_4N_4O_5 + 7H_2O + 7Br_2 = 4HNO_3 + 10HBr + 4AgBr.$$

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen Stickoxyd, Salpetersäure und Silberoxyd in den durch folgende Gleichung ausgedrückten Verhältnissen:

$$Ag_4N_4O_5 + 3O + H_2O = N_2O + 2HNO_3 + 2Ag_2O.$$

DIVERS und TAMAMESA HAGA (158) halten die ältere Formel $AgNO$ für die richtige und glauben, die eben erwähnten Untersuchungs-Ergebnisse seien die Folge eines Gehaltes des Salzes an Silbernitrit oder -nitrat gewesen.

Nach ZORN (159) wirkt das Nitrosylsilber sehr lebhaft auf Jodalkyle ein, ist überhaupt sehr reactionsfähig. Mit Jodäthyl entsteht indessen nicht Nitrosoäthyl oder der Aethyläther der untersalpetrigen Säure, C_2H_5NO, sondern die Moleculargrösse entspricht der verdoppelten Formel, $(C_2H_5 \cdot NO)_2$, und der Körper ist als eine Diazoverbindung $C_2H_5 \cdot O \cdot N \equiv N \cdot O \cdot C_2H_5$ anzusehen.

Silbernitrat, salpetersaures Silber, Silbersalpeter, $AgNO_3$. Dies Salz wird schon im 9. Jahrhundert in den Schriften GEBER's erwähnt. Man erhält es durch Auflösen von reinem Silber in verdünnter Salpetersäure, wobei sich rothe salpetrige Dämpfe entwickeln, und Eindampfen der Lösung. Meistens bereitet man das Salz aus kupferhaltigem Silber. Um reines Silbernitrat aus der Lösung desselben in Salpetersäure darzustellen, hat man verschiedene Mittel. Man verdampft die Lösung zur Trockniss und erhitzt den Rückstand beider Salze bis zum Schmelzen des Silbernitrats. Bei dieser Temperatur zersetzt sich das Kupfernitrat, indem Kupferoxyd zurückbleibt. Man behandelt dann den Rückstand mit Wasser und trennt die Lösung, welche farblos, nicht bläulich sein muss. durch Filtration von dem Kupferoxyd und dampft dieselbe zur Krystallisation ein.

Oder man fällt aus einem Theil, etwa einem Fünftel, der Lösung mit Kalilauge beide Oxyde und digerirt den ausgewaschenen Niederschlag mit dem Reste der Lösung. Nach und nach wird diese farblos, indem das Kupfer in dem Nitrat durch Silber ersetzt wird. Man filtrirt dann die Silbernitratlösung von dem Kupferoxyd ab.

Auch durch fractionirte Krystallisation kann man das Silbernitrat von dem leichter löslichen Kupfersalz trennen.

Ein gutes Verfahren ist es, das Silber aus der kupferhaltigen, salpetersauren Lösung durch Salzsäure als Chlorid zu fällen, dies zu filtriren, auszuwaschen und mittelst Zink und Salzsäure zu Metall zu reduciren, welches dann nach gehörigem Auswaschen in Salpetersäure gelöst wird.

Durch Eindampfen seiner Lösung krystallisirt das Silbernitrat wasserfrei in grossen, farblosen, rhombischen Krystallen. Es hat ein Vol.-Gew. von 4·3554 (KARSTEN), 4·328 (SCHRÖDER). In reinem Zustande ist es am Licht unveränderlich; Spuren organischer Substanz verursachen aber Dunkelfärbung. Es schmilzt bei 198° [POHL (160)], 224° [CARNELLEY (161)]. In Wasser ist es leicht löslich. Die wässrige Lösung reagirt neutral.

Nach KREMERS (162) lösen 100 Thle. Wasser

bei	0°	121·9 Thle.
„	19·5°	227·3 „
„	54°	500 „
„	80°	680 „
„	85°	714 „
„	100°	940 „
„	110°	1111 „

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt bei 125°.
Die Volumgewichte der Lösungen sind nach FRANZ:

Vol. Gew.	Proc. $AgNO_3$	Vol. Gew.	Proc. $AgNO_3$	Vol. Gew.	Proc. $AgNO_3$
1·041	5	1·080	10	1·160	20
1·050	6	1·100	12	1·206	25
1·058	7	1·125	15	1·251	30
1·064	8	1·150	18		

1 Thl. Silbernitrat löst sich bei 11° in 4 Thln. Alkohol, in 3 Thln. bei der Siedehitze. Es ist unlöslich in concentrirter Salpetersäure, wenig löslich in verdünnter. Es löst sich in Aether und leicht in Ammoniakwasser.

Geschmolzenes Silbernitrat wird in Form kleiner Cylinder gegossen und bildet dann den Höllenstein oder *Lapis infernalis*, von dem man seit Alters her in der Medicin und Chirurgie als Aetzmittel Gebrauch macht. Häufig wird derselbe mit 2 Thln. Kalisalpeter zusammengeschmolzen, um seine Aetzwirkung zu mildern. Bei stärkerem Erhitzen bis zur Rothgluth giebt das Salz rothe Dämpfe aus, und schliesslich bleibt metallisches Silber zurück. Als Zwischenprodukt tritt aber Silbernitrit auf, worin eine Analogie mit dem Verhalten der Alkalinitrate in der Wärme zu erkennen ist.

Nach RUSSEL (163) wird das Silbernitrat in concentrirter Lösung, selbst in der Kälte, durch Wasserstoff theilweise reducirt, indem metallisches Silber ausgeschieden wird, welches zum Theil mit der entstandenen salpetrigen Säure Nitrit bildet. Diese Angaben sind von HOUZEAU (164), sowie von PELLET (165) bestritten worden, werden aber von BEKETOFF (166) bestätigt. Auch SCHOBIG (167) hat aus concentrirter Silbernitratlösung durch Wasserstoff das Silber als Metallspiegel, aus verdünnter in pulverförmigem Zustande erhalten.

Leicht wird das Silbernitrat durch organische Stoffe reducirt, die bei Mitwirkung des Lichtes dadurch geschwärzt werden. Aldehyde und Alkohole, welche leicht zu Säuren oxydirt werden, reduciren das Silber aus der Nitratlösung häufig in Form eines glänzenden Spiegels. LIEBIG, der diese Beobachtung an dem gewöhnlichen Acetaldehyd machte, erkannte, dass die Reduction durch Zusatz von Ammoniak sehr gefördert wird. Nach TOLLENS (168) wird die Reaction noch empfindlicher, wenn man ausserdem Aetzkali zusetzt. Er empfiehlt, 3 Grm. Silbernitrat in 30 Grm. Ammoniakwasser zu lösen und eine Lösung von 3 Grm. Natronhydrat in 30 Grm. Wasser zuzusetzen. Aldehyde in mehr als 1000 facher Verdünnung bringen mit einigen Tropfen dieser Flüssigkeit die Abscheidung des Silberspiegels in der Kälte hervor.

Silbernitratlösung wird auch durch Phosphor reducirt, ebenso durch Kohle in der Wärme oder am Lichte. Nach SENDERENS (169) giebt Schwefel mit Silber-

nitratlösung bei 100° Schwefelsilber, Schwefelsäure und Salpetersäure. Selen und Tellur geben die analoge Reaction noch leichter. Arsen bewirkt die Bildung von Silber und arseniger Säure. Alle Metalle, die bei der Oxydation, und deren Oxyde bei der Neutralisation mit Salpetersäure mehr Wärme entwickeln, als das Silber, vermögen das Silber aus der Nitratlösung abzuscheiden. Dahin gehören Zink, Aluminium, Eisen, Cadmium, Blei, Kupfer, Zinn.

Das Silbernitrat findet Anwendung in der Photographie, als Mittel zum Schwarzfärben organischer Stoffe, als unauslöschliche Tinte, als Antisepticum, in der Medicin als innerliches Heilmittel gegen Krankheiten des Nervensystems, in der Chirurgie als Aetzmittel.

Silbernitrat-Ammoniak, $AgNO_3 \cdot NH_3$ oder $NH_3Ag \cdot NO_3$. REYCHLER giebt an, dass auf Zusatz von Ammoniak zu saurer Silbernitratlösung die Flüssigkeit immer klar bleibt. Wenn die Lösung neutral ist, so rufen die ersten Tropfen Ammoniakflüssigkeit einen weissen, bald braun werdenden Niederschlag hervor. Der Niederschlag enthält etwa 6·7 % des gelösten Silbers, so lange man nicht mehr als 1 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Nitrat angewendet hat. Aus dem eingedampften Filtrat krystallisirt die Monoammoniakverbindung in farblosen Nadeln, die mit Alkohol und Aether ausgewaschen werden; in Wasser werden sie zersetzt. REYCHLER hält die Verbindung nicht für ein Silberammoniumsalz, $NH_3Ag \cdot NO_3$, da dieses mit Jodäthyl Jodsilber und salpetersaures Aethylamin liefern müsste. Es entsteht aber unter Wärmeentwicklung Jodsilber, Aethylnitrat und Diammoniaksilbernitrat,

$$2AgNO_3 \cdot NH_3 + C_2H_5J = AgJ + C_2H_5 \cdot NO_3 + AgNO_3 \cdot 2NH_3.$$

Silbernitrat-Diammoniak, $AgNO_3 \cdot 2NH_3$ oder $AgNH_3 \cdot NH_3 \cdot NO_3$, entsteht, indem man eine concentrirte Silbernitratlösung in der Wärme mit Ammoniakgas übersättigt und abkühlen lässt. Es scheiden sich dann durchsichtige, rhombische Prismen aus. Das Salz ist in Wasser sehr löslich, unveränderlich an der Luft, wird aber am Licht schwarz und entwickelt Ammoniak [KANE (171), MITSCHERLICH (172), MARIGNAC (173)]. Bei 100° ist es noch unverändert; bei wenig höherer Temperatur schmilzt es und überzieht die Wände des Glasgefässes mit einem Silberspiegel. Nach KANE findet die Zersetzung statt:

$$3(AgNO_3 \cdot 2NH_3) = 3Ag + 2NH_3 + N + 3NH_4 \cdot NO_3.$$

Mit Wasserstoffsuperoxyd treten, wie WELTZIEN angiebt, folgende Reactionen ein:

$$a)\ 2(AgNO_3 \cdot 2NH_2) + H_2O_2 = 2NH_4 \cdot NO_3 + 4NH_3 + Ag_2O_2,$$

$$b)\ Ag_2O_2 + 2H_2O_2 = Ag_2 + 2H_2O + 4O.$$

Nach REYCHLER (174) wird das Diammoniak-Silbernitrat von Jodäthyl in der Kälte nicht zersetzt; beim Erwärmen bildet sich Jodsilber unter Entwicklung von Ammoniak.

Silbernitrattriammoniak, $AgNO_3 \cdot 3NH_3$. Trocknes Silbernitrat absorbirt nach H. ROSE (170) 3 Mol. Ammoniakgas, indem eine weisse, in Wasser lösliche Masse entsteht. Beim Erwärmen zersetzt sich die Lösung unter Ammoniakentwicklung.

Kalium-Silbernitrat, $AgNO_3 \cdot 3KNO_3$, scheidet sich beim Verdunsten einer Lösung von Silbernitrat und viel überschüssigem Kaliumnitrat aus, nachdem zunächst Krystalle von reinem Salpeter gefallen sind [H. ROSE (175)]. Das Doppelsalz $AgNO_3 \cdot KNO_3$ krystallisirt nach DITTE (176) aus einer Lösung, welche 3 Mol. Silbernitrat auf 1 Mol. Kaliumnitrat enthält, in rhombischen Prismen. Durch Wasser wird das Doppelsalz zerlegt, indem Silbernitrat zunächst in Lösung geht. Auch RUSSEL und MASKELYNE (177) haben das Salz dargestellt;

nach ihnen entsteht es auch, wenn man zu einer Lösung, die sonst das Salz nicht giebt, Salpetersäure setzt oder dieselbe erwärmt. Die Krystalle gehören nach R. und M. dem monoklinen System an.

Natrium-Silbernitrat. H. Rose (178) hat ein solches Doppelsalz nach bestimmten Verhältnissen nicht erhalten. Aus einem Lösungsgemisch beider Salze scheiden sich zunächst die rhombischen Krystalle von reinem Silbernitrat ab, dann Krystalle, welche dem Natriumnitrat isomorph sind und 2 bis 4·2 Mol. $NaNO_3$ auf $1 AgNO_3$ enthalten. Dies Zusammenkrystallisiren tritt ein, obgleich beide Nitrate nicht isomorph sind; wasserfreies Natriumnitrat krystallisirt rhomboëdrisch, Silbernitrat rhombisch.

Rubidium-Silbernitrat, $AgNO_3 \cdot RbNO_3$, krystallisirt wie das Kaliumdoppelsalz in wasserfreien, rhombischen Prismen und entsteht in derselben Weise (Ditte).

Ammonium-Silbernitrat, $AgNO_3 \cdot (NH_4)NO_3$, krystallisirt leicht aus einer Lösung von gleichen Molekülen beider Nitrate in grossen, rhombischen Prismen, nach Russel und Maskelyne in monoklinen Krystallen.

Lithium-Silbernitrat. Dies Doppelsalz tritt, wie das Natriumsilbernitrat, nicht in bestimmten Proportionen auf. Wenn die Temperatur des Lösungsgemisches unter 10° liegt, so krystallisiren die Salze für sich, oberhalb 10° krystallisiren sie zusammen aus, aber nicht als bestimmte Doppelverbindung.

Quecksilber-Silbernitrat, $Hg(NO_3)_2 \cdot 2AgNO_3$, wird von Berzelius als ein in Prismen krystallisirendes, in Wasser ohne Zersetzung lösliches Salz beschrieben.

Das Silbernitrat geht Verbindungen mit den Halogen- und Cyanverbindungen des Silbers und ähnlicher Metalle ein.

Silbernitrat-Silberchlorid, $AgNO_3 \cdot AgCl$. Silberchlorid ist nur wenig in Silbernitrat löslich und scheidet sich gewöhnlich beim Erkalten der Lösung als solches wieder ab. Reichert hat indessen das obige Doppelsalz in Form von Prismen erhalten, welche durch Wasser zersetzt werden. Risse (179) hat ein krystallisirtes Doppelsalz mit 4·67 % Chlorsilber analysirt, was der Zusammensetzung $18AgNO_3 \cdot AgCl$ entsprechen würde.

Silbernitrat-Silberbromid, $AgNO_3 \cdot AgBr$. Bromsilber löst sich schwierig in heisser Silbernitratlösung. Beim Erkalten scheidet sich nach Risse das Doppelsalz in freien Krystallen aus, welche durch Wasser und durch Alkohol zersetzt werden. Durch Zusammenschmelzen der Componenten erhält man eine nach dem Erkalten krystallisirte Masse (Riche).

Silbernitrat-Silberjodid. Eine concentrirte neutrale Silbernitratlösung löst beträchtliche Mengen Jodsilber; nach Risse lösen 100 Thle. der bei 11° gesättigten Lösung kalt 2·3 Thle. Jodsilber, in der Siedehitze 12·2 Thle.

Wenn man eine mässig concentrirte Silbernitratlösung mit Jodsilber und Salpetersäure erhitzt, so scheidet sich eine gelbe, ölige Flüssigkeit ab, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Dieselbe enthält nach Hofmann (181) auf 3 Mol. Jodsilber 2 bis 9 Mol. Silbernitrat. Wenn sie lange mit der sauren Silbernitratlösung gekocht wird, so krystallisirt das Salz $AgNO_3 \cdot AgJ$. Diese seidenglänzenden Prismen schmelzen bei 105° [Kremers (182), Stürenberg (183)].

Wenn man Jodsilber in einer siedenden gesättigten Silbernitratlösung auflöst, so krystallisiren beim Erkalten perlglänzende Nadeln der Verbindung $AgJ \cdot 2AgNO_3$ [Weltzien (184), Riche, Risse (189)].

Silber-Bleinitrat-Jodsilber. Nach Stürenberg entstehen zwei solcher

Tripelsalze, wenn man Bleijodid in verschiedenen Verhältnissen in Silbernitrat löst. Dieselben haben die Zusammensetzung

$$2AgNO_3 \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot 2AgJ \text{ und } 8AgNO_3 \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot 4AgJ.$$

Verbindungen des Silbernitrats mit Schwefel-, Arsen-, Phosphor- und Antimonsilber sind von POLECK und THÜMMEL (185) dargestellt worden.

Silbernitrat-Silbersulfid, $AgNO_3 \cdot Ag_2S$. Wenn man concentrirte Silbernitratlösung mit Schwefelwasserstoff so lange behandelt, als das Gas noch völlig absorbirt wird, so fällt ein grünlicher Niederschlag aus, der nach dem Waschen mit Salpetersäure und Trocknen ein dunkles, amorphes Pulver von obiger Zusammensetzung bildet. Wasser zersetzt den Körper in die Bestandtheile.

Silbernitrat-Silberarsenid, vielleicht $AgNO_3 \cdot Ag_3As$, entsteht in ähnlicher Weise beim Einleiten von Arsenwasserstoff in eine auf 0° abgekühlte Lösung von Silbernitrat (conc. 1:2) in gelben unbeständigen Krystallen. Kaltes Wasser zersetzt sie in Silber, Salpetersäure und arsenige Säure.

Silbernitrat-Silberphosphid. Ein Gemisch von Phosphorwasserstoffgas und Kohlensäure ruft in abgekühlter Silberlösung eine anfangs gelbe, dann grüne und schwarze Färbung hervor. Wenn die Lösung, während sie grün ist, mit Wasser verdünnt wird, so scheidet sich metallisches Silber und Phosphorsilber ab, während Salpetersäure, phosphorige und Phosphorsäure in Lösung sind. Dies könnten die Zersetzungsprodukte des unbeständigen Körpers $AgNO_3 \cdot Ag_3P$ sein.

Silbernitrat-Silberantimonid, vielleicht $AgNO_3 \cdot Ag_3Sb$. Beim Einleiten von Antimonwasserstoff (aus Natriumamalgam, reducirtem Antimon und Wasser) in Silberlösung wird diese gelb, dann grün gefärbt und scheint dann die unbeständige Verbindung $AgNO_3 \cdot Ag_3Sb$ zu enthalten.

Silberthiosulfat, $Ag_2S_2O_3$. Wenn man verdünnte Silbernitratlösung allmählich in Kaliumthiosulfatlösung giesst, so zeigt sich zuerst eine beim Schütteln verschwindende weisse Trübung; dann fallen graue Flocken aus, welche ein Gemenge von Schwefelsilber und Silberthiosulfat sind. Um beide Körper zu trennen, wäscht man den Niederschlag mit Wasser aus und behandelt ihn dann mit wässrigem Ammoniak, welches nur das Thiosulfat in Lösung bringt. Durch genaue Neutralisation der ammoniakalischen Lösung mit Salpetersäure fällt das Silberthiosulfat in weissen Flocken aus, welche rasch zwischen Fliesspapier getrocknet werden müssen. Es bildet dann ein weisses Pulver, welches in Wasser wenig löslich ist; die Lösung schmeckt stark süss [HERSCHEL (186)]. Das Salz zersetzt sich leicht in Schwefelsilber und Schwefelsäure, besonders wenn ein Alkali-Thiosulfat zugegen ist (H. ROSE).

BERZELIUS empfiehlt in seinem Lehrbuch, aus einer Lösung von Bariumthiosulfat den Baryt genau durch verdünnte Schwefelsäure auszufällen und dann sofort fein vertheiltes Chlorsilber zuzusetzen, welches sich in der Thioschwefelsäure auflöst. Aus der Lösung wird durch Alkohol das Silbersalz abgeschieden.

Aus Lösungen, welche Silberthiosulfat enthalten, wird das Silber durch Chlorwasserstoff oder lösliche Chloride nicht gefällt.

Das Silberthiosulfat bildet mit andern Thiosulfaten Doppelsalze, welche viel beständiger sind als das einfache Salz. Die Bildung dieser Doppelsalze erfolgt so leicht, dass Silberoxyd, welches einer Alkalithiosulfatlösung zugesetzt wird, schon in der Kälte die Hälfte der alkalischen Basis austreibt. Die meisten Silbersalze lösen sich in einer Lösung von Natriumthiosulfat auf unter Bildung löslicher Doppelsalze. Daher findet dieses Salz eine wichtige Anwendung in

der Photographie und der Metallurgie des Silbers. Auch die Silberdoppelthiosulfate ertheilen der Lösung einen süssen Geschmack.

Diese Doppelsalze haben entweder die Constitution a): $Ag_2S_2O_3 \cdot 2M_2S_2O_3 + 2H_2O$ oder b): $Ag_2S_2O_3 \cdot M_2S_2O_3 + H_2O$.

Natrium-Silberthiosulfat. a) Das Salz $Ag_2S_2O_3 \cdot 2Na_2O_3 + 2H_2O$ entsteht, wenn man zu einer Lösung von Natriumthiosulfat tropfenweise unter beständigem Umrühren neutrale Silbernitratlösung giesst, bis ein bleibender Niederschlag zu entstehen beginnt. Dann fällt man das Salz durch Alkohol aus, wäscht es mit Weingeist aus und trocknet es ohne Erwärmen im Vacuum [Lenz (187)]. Man kann auch die Natriumthiosulfatlösung mit Chlorsilber sättigen, bis eine weisse Trübung eintritt, und dann mit Alkohol fällen (Lenz). Das von Herschel durch Verdampfen der Lösung von Chlorsilber in Natriumthiosulfat erhaltene Doppelsalz enthielt viel Schwefelsilber beigemengt.

Dies Doppelsalz bildet, aus wässriger Lösung im Vacuum krystallisirt, grosse, glänzende Blätter von zuckersüssem Geschmack. Das durch alkoholische Fällung erhaltene Salz bildet fasrige Nadeln. Es ist luft- und lichtbeständig. Bei 100° wird es dunkel infolge der Bildung von Schwefelsilber. Auch die wässrige Lösung setzt bei langem Kochen Schwefelsilber ab und wird sauer.

b) Das Doppelsalz $Ag_2S_2O_3 \cdot Na_2S_2O_3 + H_2O$ scheidet sich aus der Lösung von Chlorsilber in Natriumthiosulfat, nachdem das vorige Salz auskrystallisirt ist, in Form kleiner, harter, glänzender, sechsseitiger Säulen aus. Nach Lenz erhält man dasselbe, wenn man zu Natriumthiosulfatlösung so lange neutrales Silbernitrat zusetzt, als sich ein Niederschlag bildet. Der anfangs flockige Niederschlag wird bald krystallinisch; er bräunt sich etwas beim Auswaschen.

Das Salz ist in Wasser weit weniger löslich als das vorige (a); leicht löslich in Ammoniak. In Natriumthiosulfatlösung löst es sich leicht unter Bildung des Salzes (a). Beim Erwärmen, auch beim Kochen mit Wasser, wird es schwarz.

Kalium-Silberthiosulfat. Die beiden Kaliumdoppelsalze gleichen völlig den entsprechenden Natriumsalzen und entstehen in analoger Weise.

Ammonium-Silberthiosulfat. Das Salz (a), welches aus der Auflösung von Chlorsilber in Ammoniumthiosulfatlösung durch Weingeist gefällt wird, ist so durchdringend süss, dass es die 32000fache Menge Wasser noch deutlich süss macht. Das Salz (b), welches durch Zusatz eines Ueberschusses von Chlorsilber zu Ammoniumthiosulfat entsteht, ist ein weisses, in Wasser fast unlösliches Krystallpulver, welches sich beim Aufbewahren und durch Erhitzen schwärzt. Es löst sich in Ammoniakwasser zu einer äusserst süss schmeckenden Flüssigkeit (Herschel).

Calcium-Silberthiosulfat. Auch durch Behandlung von Calciumthiosulfatlösung mit verschiedenen Aequivalenten Chlorsilber entstehen zwei Salze. Das durch Alkohol gefällte Salz (a) ist in Wasser leicht, das Salz (b) schwer löslich. Beide Salze sind leicht zersetzlich (Herschel). Das Strontium-Doppelsalz existirt nur in einer Form (a).

Silberdithionat, unterschwefelsaures Silber, $Ag_2S_2O_6 + 2H_2O$, wurde von Heeren (195) durch Auflösen von kohlensaurem Silber in wässriger Unterschwefelsäure dargestellt. Die beim Verdunsten der Lösung sich ausscheidenden, wohlausgebildeten, rhombischen Krystalle sind an der Luft unveränderlich, werden am Licht schwarz und zerfallen beim Erwärmen in ein graues Pulver, welches sich, indem etwas Schwefelsilber zurückbleibt, in heissem Wasser löst. Ein Theil Dithionat gebraucht 2 Thle. Wasser von 16° zur Lösung.

Silberdithionat-Ammoniak, $Ag_2S_2O_6 \cdot 4NH_3 + H_2O$, fällt in kleinen, glänzenden, rhombischen Säulen aus, wenn man die Lösung von Silberdithionat mit Ammoniak übersättigt (HEEREN). Dieselben färben sich am Lichte grau und zerfallen beim Erhitzen in Wasser, Ammoniak, sublimirendes, schwefligsaures Ammoniak, Schwefelsäure und zurückbleibendes Silbersulfat. In Wasser lösen sie sich ohne Zersetzung [RAMMELSBERG (196)].

Silbertrithionat, $Ag_2S_3O_6$, entsteht als gelbweisser Niederschlag, wenn die Lösung von trithionsaurem Kalium mit Silbernitrat versetzt wird. Derselbe wird alsbald schwarz infolge Zersetzung in Silbersulfid, Silbersulfat und schweflige Säure (LANGLOIS).

Silbertetrathionat, $Ag_2S_4O_6$. Tetrathionsäure wird durch ammoniakalische Silberlösung nicht gefällt (KESSLER), giebt mit Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag, der rasch gelb, dann schwarz wird (FORDOS und GÉLIS).

Silberpentathionat, $Ag_2S_5O_6$. Pentathionsäure färbt sich mit ammoniakalischer Silbernitratlösung braun, dann dunkler, indem sich Schwefelsilber bildet. Mit Silbernitrat erfolgt eine gelbe, bald schwarz werdende Fällung (KESSLER).

Silbersulfit, schwefligsaures Silber, Ag_2SO_3, entsteht leicht in kleinen, farblosen, glänzenden Krystallen, wenn man eine Silbersalzlösung mit schwefliger Säure oder einem Alkalisulfit behandelt. Bei Anwendung von schwefliger Säure kann ein Ueberschuss derselben nach längerem Stehen, rascher durch Kochen, das Sulfit zu Metall reduciren [H. ROSE (188)].

Das Salz färbt sich am Lichte dunkelpurpurn, dann schwarz [MUSPRATT (189)]. Wenn man dasselbe für sich oder mit Wasser auf 100° erhitzt, so zerfällt es nach BERTHIER in Silbersulfat und Silber, $2Ag_2SO_3 = Ag_2SO_4 + Ag + SO_2$. Gegenwart von schwefliger Säure im Wasser befördert die Zersetzung. Nach GEITNER tritt die Zersetzung erst bei 200° ein. Das Silber ist dabei krystallisirt. Wenn man sehr fein vertheiltes Silber mit wässriger schwefliger Säure auf 200° erhitzt, so scheidet sich krystallisirtes Schwefelsilber aus.

Das Salz zersetzt sich vor Erreichung der Rothgluth in schweflige Säure, Silber und Silbersulfat, welches bei stärkerer Hitze in Silber, Sauerstoff und Schwefelsäure zerfällt (MUSPRATT). Stärkere Säuren, nicht aber Essigsäure, setzen aus dem Salz schweflige Säure in Freiheit [BERTHIER (191)]. Das Sulfit löst sich nicht oder nur sehr wenig in Wasser, auch nicht in wässriger schwefliger Säure, leicht aber in Ammoniak (BERTHIER), ferner in den Lösungen von schwefligsauren Alkalien, mit welchen es Doppelsalze bildet.

STAS (192) hat das Verhalten des Silbersulfits gegen das Licht etwas näher untersucht. Wenn man das Salz aus einer neutralen Silberlösung mittelst gasförmiger schwefliger Säure oder einer unter Ausschluss des Lichtes frisch bereiteten wässrigen Lösung von schwefliger Säure fällt, so hält dasselbe sich gut im Dunkeln. Unter Einwirkung des Lichtes und eines Ueberschusses von schwefliger Säure zersetzt es sich in Silbersulfat und metallisches Silber. Wendet man aber zur Fällung eine dem diffusen Licht eine Zeit lang ausgesetzt gewesene wässrige schweflige Säure an, so entsteht in der Kälte ein anfangs gelber Niederschlag, welcher allmählich braun, dann schwarz wird und aus Silbersulfid besteht. Wenn die Silberlösungen sauer waren, so wird metallisches Silber ausgeschieden.

Natrium-Silbersulfit, $AgNaSO_3 + 2H_2O$, fällt in kleinen, glänzenden Nadeln aus, wenn in einer heissen, gesättigten Lösung von Natriumsulfit Silber-

sulfit gelöst wird. In nicht gesättigter Lösung bilden sich beim Verdunsten über Schwefelsäure grössere Krystalle. Von der fast silberfreien Mutterlauge lässt das Salz sich nur durch Auspressen trennen, da es durch Wasser zersetzt wird [SVENSSON (193)].

Frisch gefälltes Chlorsilber löst sich in Natriumsulfitlösung. Beim Erwärmen dieser Lösung fällt schwefligsaures Silber aus. Beim Verdunsten über Schwefelsäure scheidet sich zunächst etwas Chlorsilbernatrium aus, dann grosse, wasserlösliche Prismen, die eine Doppelverbindung von Chlorsilber und Natriumsulfit zu sein scheinen (SVENSSON).

Kalium-Silbersulfit, wird wie das Natriumsalz durch Auflösen von Silbersulfit in Kaliumsulfitlösung erhalten. Wenig lösliches Salz.

Ammonium-Silbersulfit. Man kennt drei verschiedene Doppelverbindungen.

a) $Ag(NH_4)SO_3$. Silbersulfit löst sich reichlich in einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniak. Die Lösung zersetzt sich beim Erhitzen; beim Verdunsten über Schwefelsäure setzen sich aber aus derselben neben etwas Silber und Silbersulfat schöne, stark glänzende, gelbbraune Prismen des Doppelsalzes ab. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, wird aber allmählich dadurch verändert [SVENSSON (194)].

b) $Ag_2SO_3 \cdot 6(NH_4)_2SO_3 + 19H_2O$. Dies Salz entsteht, wenn man eine erwärmte Lösung von schwefligsaurem Ammoniak mit Chlorsilber sättigt. Beim Concentriren der Lösung im Exsiccator scheiden sich lange, feine, glänzende, weisse Prismen von obiger Zusammensetzung aus. Dasselbe Salz entsteht, wenn man die Ammoniumsulfitlösung mit weniger Silbersulfit versetzt, als sie aufzulösen vermag. Mit dem Doppelsalz krystallisirt aber zugleich etwas Ammoniumsulfit aus [SVENSSON (194)].

c) $Ag_2SO_3 \cdot 3(NH_4)_2SO_3 \cdot 4(NH_4)HSO_3 + 18H_2O$. Dies Doppelsalz scheidet sich allmählich aus der Mutterlauge des vorigen in grossen, glasglänzenden Tafeln aus. Wenn man in einer Lösung von Ammoniumsulfit, die etwas saures Sulfit enthält, Chlorsilber auflöst, so bildet sich fast nur dies Doppelsalz. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, zersetzt sich aber beim Erwärmen der Lösung. Ausser Berührung mit der Mutterlauge schwärzt es sich an der Luft [SVENSSON (194)].

Silbersulfat, 1. neutrales, Ag_2SO_4. Man kann das Salz durch doppelte Zersetzung darstellen, indem man eine Lösung von Natriumsulfat mit Silbernitrat versetzt. Da das Silbersulfat in Wasser nicht unlöslich ist, so bleibt viel davon in der Mutterlauge und im Auswaschwasser.

Es entsteht ferner, wenn man concentrirte Schwefelsäure mit fein vertheiltem Silber erhitzt:

$$Ag_2 + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Auf dieser Reaction beruht die sogen. Affinirmethode zur Scheidung des Goldes vom Silber. Man muss überschüssige concentrirte Schwefelsäure nehmen, da das entstandene Silbersulfat in solcher leichter löslich, als in verdünnter und in Wasser. Die Bildung des Sulfats wird beschleunigt, wenn man der Schwefelsäure etwa $\frac{1}{10}$ Salpetersäure zusetzt.

Man erhält das Sulfat ferner durch Auflösen von Silberoxyd oder Silbercarbonat in verdünnter Schwefelsäure, auch durch Verdampfen von Silbernitratlösung mit Schwefelsäure.

Das Silbersulfat bildet sehr kleine, blendend weisse, glänzende Krystalle des rhombischen Systems, isomorph mit denen des wasserfreien Natriumsulfats. Das Vol.-Gew. derselben ist nach KARSTEN 5·341, nach FILHOL 5·410, das des geschmolzenen Salzes nach SCHRÖDER 5·425. Beim Erhitzen auf 300° decrepitirt

das Salz, schmilzt dann bei Rothgluth. Glasgefässe werden nach STAS von dem schmelzenden Salze angegriffen. Erst in sehr hoher Temperatur tritt unter Entwicklung von schwefliger Säure und Sauerstoff Reduction zu Metall ein (GAY LUSSAC). Durch Wasserstoff wird die Reduction bei verhältnissmässig niedriger Temperatur bewirkt, ebenso durch Kohle unter Bildung gleicher Volumina von Kohlensäure und schwefliger Säure (GAY LUSSAC). Auch durch Kohlenoxyd wird das Salz beim Glühen zu Metall reducirt [STAMMER (197)].

Das Silbersulfat löst sich in 87 Thln. Wasser [WENZEL (198)], in 68·85 Thln. Wasser von 100°; die gesättigte Lösung siedet bei 100° [KREMERS (179)]. Die Löslichkeit ist grösser in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, noch grösser in concentrirter Schwefelsäure, sowie in Salpetersäure, aus welch letzterer Lösung man nach MITSCHERLICH die schönsten Krystalle des Salzes erhält.

b) Saures Silbersulfat, $AgHSO_4$, entsteht, wenn man in der Wärme 1 Thl. neutrales Sulfat in 3 Thle. Schwefelsäurehydrat auflöst. Beim Erkalten scheidet das Salz sich in schwach gelblichen Prismen aus.

c) Saures Silbersulfat, $4AgHSO_4 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. Beim Erkalten der Lösung von Silbersulfat in 4 bis 6 Thln. Schwefelsäure von 1·75 Vol.-Gew. bildet sich dies Salz in grossen, dünnen, perlglänzenden Blättchen.

d) Saures Silbersulfat, $Ag_2SO_4 \cdot 3H_2SO_4 + 2H_2O$ oder $AgHSO_4 \cdot H_2SO_4 + H_2O$, scheidet sich in flachen Prismen aus einer Lösung von neutralem Sulfat in 8 bis 10 Thln. Schwefelsäure von 1·6 bis 1·7 Vol.-Gew. Das Salz schmilzt theilweise bei 100°, wird bei 150° vollständig flüssig und erstarrt beim Erkalten zu einer grossblättrigen Masse, die nach einiger Zeit sich in kleine, flache Prismen verwandelt. Es scheinen in verschieden concentrirten Lösungen noch andere Salze sich zu bilden [C. SCHULTZ (200)].

Silbersulfid-sulfat. Eine bestimmte Verbindung zwischen Schwefelsilber und Silbersulfat soll nach BERZELIUS entstehen, wenn man Schwefelsilber mit Salpetersäure digerirt. Der braungelbe, pulverige Körper wird durch siedendes Wasser in Schwefelsilber und sich lösendes Silbersulfat zerlegt.

Kalium-Silbersulfat krystallisirt aus einer Lösung, welche äquivalente Mengen beider Bestandtheile enthält. H. ROSE (201) erhielt durch Zusammenschmelzen beider Salze eine Krystallmasse.

Aluminium-Silbersulfat, Silberalaun, $Ag_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$. Dieses, wie die übrigen Alaune, in regelmässigen Oktaëdern krystallisirende Doppelsalz entsteht nach CHURCH und NORTHCOTE (202), wenn man in verschlossenen Röhren Silbersulfat und Thonerdesulfat mit etwas Wasser im Oelbade erhitzt, bis das Silbersulfat gelöst ist. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle des Alauns werden durch Wasser zersetzt.

Silberselenit, selenigsaures Silber, Ag_2SeO_3, wird nach BERZELIUS durch Fällen von Silbernitratlösung mit seleniger Säure als weisses Pulver erhalten, nach THOMSEN (203) durch Sättigen von wässriger, seleniger Säure mit Silbercarbonat. Es ist in heissem Wasser sehr wenig löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich. Aus der Auflösung in siedender Salpetersäure wird es durch Wasserzusatz in Krystallnadeln gefällt. Das Salz wird durch Licht nicht verändert. Es schmilzt etwa bei derselben Temperatur wie Chlorsilber und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, undurchsichtigen Masse von krystallinischem Bruch. Bei starker Gluth zersetzt es sich unter Entwicklung von seleniger Säure und Sauerstoff, indem der Rückstand sich mit einer Schicht von metallischem

Silber überzieht. Mit Brom und Wasser geschüttelt, liefert es nach THOMSEN Bromsilber und reine Selensäure.

Silberseleniat, selensaures Silber, $AgSeO_4$, entsteht durch doppelte Zersetzung oder durch Einwirkung von Selensäure auf Silbercarbonat oder auch auf Silbernitrat. Der weisse Niederschlag ist in Wasser wenig, leichter in Salpetersäure löslich. Aus letzterer Lösung erhält man das Salz in rhombischen Oktaëdern, welche isomorph mit Silbersulfat und wasserfreiem Natriumsulfat sind [MITSCHERLICH (204)].

Silberseleniat-Ammoniak, $Ag_2SeO_4 \cdot 4NH_3$, entsteht durch Behandlung von Silberseleniat mit der zur Auflösung eben hinreichenden Menge concentrirtem Ammoniakwasser und Abkühlen der Lösung. Die farblosen, quadratischen Prismen sind isomorph mit dem entsprechenden Sulfat. An der Luft verlieren sie allmählich Ammoniak, lösen sich leicht in Wasser und in wässrigem Ammoniak. Aus letzterer Lösung wird durch Alkali Knallsilber ausgeschieden (MITSCHERLICH).

Silbertellurit, Ag_2TeO_3, wird aus Silbernitratlösung durch Zusatz von tellurigsaurem Natrium als gelblich-weisser Niederschlag gefällt. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt es als blaugraues, basisches Salz aus (BERZELIUS).

Ein saures Tellurit hat G. ROSE (205) aus der Lösung des natürlichen Tellursilbers in Salpetersäure in kleinen, diamantglänzenden, quadratischen Prismen erhalten, welche in Wasser unlöslich sind.

Silbertellurat, Ag_2TeO_4, fällt durch Doppelzersetzung zwischen Silbernitrat und neutralem Kaliumtellurat als dunkelgelber Niederschlag, welcher von Wasser in unlösliches basisches Tellurat und eine Auflösung des neutralen Salzes in freier Tellursäure zersetzt wird. Zur Darstellung des neutralen Salzes sind daher concentrirte Lösungen erforderlich (BERZELIUS).

Eine Verbindung von Silbertellurat mit Silbernitrat fällt als farbloses, an der Luft gelb werdendes, krystallinisches Pulver aus, wenn man Tellursäure zu einer concentrirten Silbernitratlösung setzt [OPPENHEIM (206)].

Basisches Silbertellurat, $3Ag_2O \cdot 2TeO_3$, bleibt als leberbraunes Pulver unlöslich zurück, wenn man das neutrale Tellurat mit heissem Wasser auswäscht.

Das basische Salz, $3Ag_2O \cdot TeO_3$, entsteht, wenn man die ammoniakalische Lösung des neutralen Tellurats mit ammoniakalischem Silbernitrat versetzt und eindampft. Es ist schwarzbraun. Aus sehr verdünnter Silbernitratlösung fällt Kaliumbitellurat einen rothgelben Niederschlag, der alsbald schwarzbraun wird (BERZELIUS).

Saures Silbertellurat. Wenn man eine concentrirte Silbernitratlösung mit zweifach- oder vierfach-tellursaurem Alkali versetzt, so fallen rothgelbe, voluminöse Flocken der entsprechenden sauren Silbertellurate aus (BERZELIUS).

Silberchromate. Chromsaures Silberoxydul entsteht nach RAUTENBERG und WÖHLER, wenn man Wasserstoff auf die ammoniakalische Lösung des Silberchromats einwirken lässt. Das sich ausscheidende schwarze, amorphe Pulver enthält aber stets Metall. Bei einer Temperatur von etwa 50° wird es durch Wasserstoff zu Metall reducirt. Das Salz löst sich in verdünnter Salpetersäure mit grüner Farbe, indem die Chromsäure durch das Silberoxydul zu Chromoxyd reducirt wird.

Chromsaures Silberoxyd, Ag_2CrO_4, fällt durch doppelte Zersetzung zwischen Silbernitrat und neutralem Kaliumchromat als rothbraunes Pulver [WARRINGTON (203)]. Aus der Lösung, welche man beim Zersetzen von Silber-

dichromat durch kochendes Wasser erhält, scheidet sich das neutrale Salz in grünen Krystallen aus, die aber zerrieben ein rothes Pulver geben. Ebenso bildet sich das Salz beim Verdampfen der ammoniakalischen Lösung des sauren Chromats.

Das neutrale Chromat löst sich in Salpetersäure, und aus dieser Lösung krystallisirt saures Salz. Es löst sich ferner in Ammoniakflüssigkeit.

Silberchromat-Ammoniak, $Ag_2CrO_4 \cdot 4NH_3$, scheidet sich aus der warm bereiteten ammoniakalischen Lösung des neutralen Chromats beim Verdunsten in einer Ammoniak-Atmosphäre in gelben, quadratischen Prismen aus, isomorph mit dem ammoniakalischen Silbersulfat [MITSCHERLICH (204). Das Vol.-Gew. ist nach TOPSOE 2·717.

Silberdichromat, $Ag_2Cr_2O_7$, fällt als dunkelrothes Krystallpulver beim Vermischen der Lösungen von Kaliumdichromat und Silbernitrat. Es ist etwas in Wasser löslich, leichter in verdünnter Salpetersäure. In siedendem Wasser zersetzt es sich in neutrales Chromat und Chromsäure. In einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Kaliumdichromat bedeckt sich metallisches Silber mit dem rothen Silberchromat.

Die rothen Krystalle des Dichromats werden am Lichte braun. Beim Erhitzen schmilzt das Salz und zersetzt sich dann, indem Silber und Chromoxyd zurückbleiben.

Silbermolybdat, molybdänsaures Silberoxydul, $Ag_4Mo_2O_7$. Neutrales molybdänsaures Silberoxyd wird durch Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise zu Oxydulsalz reducirt. Es entsteht ferner, wenn man Wasserstoff in die ammoniakalische Lösung des Oxydsalzes leitet, besonders leicht bei 90°. Die Lösung wird braun und scheidet das Oxydulsalz in schwarzen, glänzenden Oktaëdern aus [RAUTENBERG (208)]. Dieselben lösen sich in Salpetersäure unter Stickoxydentwicklung, in Kalilauge unter Zurücklassung von schwarzem Silberoxydul.

Molybdänsaures Silberoxyd. Das neutrale Salz, Ag_2MoO_4, fällt aus neutralem Kaliummolybdat und Silbernitrat als gelblicher, flockiger Niederschlag, der am Lichte dunkel wird. Wenig löslich in Wasser, leicht in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak [SVANBERG und STRUVE (209)]. DEBRAY (210) hat den Körper durch langsames Verdunsten der ammoniakalischen Lösung von Molybdänsäure und Silbernitrat in farblosen, regulären Oktaëdern erhalten.

Saures Molybdat, $2Ag_2O \cdot 5MoO_3$, fällt als gelblich-weisser Niederschlag auf Zusatz von Silbernitrat zu dreifach molybdänsaurem Kalium (SVANBERG und STRUVE).

Silbermolybdat-Ammoniak, $Ag_2MoO_4 \cdot 4NH_3$, ist von WIDMANN (211) durch Ueberleiten von Ammoniakgas über das neutrale Molybdat oder Lösen des letzteren in Ammoniakwasser und Verdunsten der Lösung dargestellt worden. Es bildet ein weisses Pulver oder grosse Krystalle; verliert bei 65° sein Ammoniak.

Silberphosphormolybdat. Aus Silbernitratlösung fällt Phosphormolybdänsäure das Salz $7Ag_2O \cdot P_2O_5 \cdot 20MoO_3 + 24H_2O$. Die Lösung dieses Salzes in verdünnter Salpetersäure liefert beim Eindampfen kleine, glänzende, gelbe Krystalle von $2Ag_2O \cdot P_2O_5 \cdot 20MoO_3 + 7H_2O$. Bei Einwirkung von Alkali auf die vorigen Salze entsteht das farblose, leicht lösliche, krystallisirte Salz $6Ag_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 10MoO_3 + 14H_2O$, welches durch überschüssige Phosphormolybdänsäure wieder in gelbes Phosphormolybdat verwandelt wird unter Freiwerden von Phosphorsäure [DEBRAY (210)].

Silberpermanganat, $AgMnO_4$, scheidet sich beim Erkalten des warmen Lösungsgemisches von Kaliumpermanganat und Silbernitrat in grossen, monoklinen Krystallen aus, welche in 109 Thln. kaltem Wasser löslich sind und von siedendem Wasser zersetzt werden [MITSCHERLICH (212)].

Silberpermanganat-Ammoniak, $AgMnO_4 \cdot 2NH_3$, entsteht nach KLOBB (213) in violetten Krystallen, wenn eine ammoniakalische Lösung von Kaliumpermanganat mit Silbernitrat behandelt wird, oder wenn Silberpermanganatlösung mit Ammoniak versetzt wird.

Manganoxyd-Silberoxydoxydul, $Ag_4O \cdot 2Ag_2O \cdot Mn_2O_3$. Wenn feuchtes Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur auf Manganosulfat einwirkt, so bleibt nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser eine schwarze Verbindung von obiger Zusammensetzung, welche noch Wasser enthält und beim Glühen ausser diesem auch Sauerstoff verliert (H. ROSE).

Silbercarbonat, Ag_2CO_3. In geringem Maasse entsteht das Carbonat, wenn feuchtes Silberoxyd der Einwirkung kohlensäurehaltiger Luft ausgesetzt wird. Man stellt es dar durch Fällen einer concentrirten Lösung von Silbernitrat mit Natriumcarbonat. Der anfangs weisse Niederschlag wird bald gelb. Rasch tritt die Farbenveränderung ein, wenn man in der Wärme fällt. Setzt man zu Alkalicarbonat überschüssige Silbernitratlösung, so erscheint der Niederschlag gleich gelb.

Bei Anwendung verdünnter Lösungen (verdünnter als 1:400) ist der Niederschlag braun und bildet dann ein Gemisch von Silberoxyd und Carbonat, in welchem der Gehalt an Silberoxyd im Verhältniss zur Verdünnung zunimmt. Bei einer Verdünnung von 1:3000 ist das Silberoxyd so fein vertheilt, dass es wochenlang in Suspension bleibt und die Flüssigkeit braun färbt [JOULIN (214)]. Ueberschuss von Alkalicarbonat ruft stets die Bildung von Oxyd hervor; nur wenn man bei 0° operirt, tritt dies nicht ein. Bei 100° entsteht dagegen selbst ohne Ueberschuss an Alkalicarbonat und in concentrirten Lösungen Silberoxyd; erst bei 5 Mol. Silbernitrat auf 1 Mol. Alkalicarbonat fällt reines Silbercarbonat aus (JOULIN).

Das neutrale Silbercarbonat bildet ein hellgelbes Pulver vom Vol.-Gew. 6 (KREMERS). Wasser löst es nur in Spuren; 1 Thl. bedarf nach KREMERS (215) 31978 Thle. Wasser von 25°. In kohlensäurehaltigem Wasser hat es die Löslichkeit 1:961 [LASSAIGNE (216)]. Es ist leicht löslich in Ammoniakwasser. Aus der concentrirten ammoniakalischen Lösung werden durch Alkohol weisse Flocken gefällt, welche beim Auswaschen mit Alkohol, sowie beim Trocknen sich leicht unter Ammoniakabgabe zersetzen. Aus der wässrigen Lösung dieser Verbindung, welche wahrscheinlich Silbercarbonat-Ammoniak ist, scheiden sich nach vorsichtigem Zusatz von Alkohol farblose rhombische Krystalle aus; beim Stehenlassen der wässrigen Lösung entwickelt sich Ammoniak und es fällt Silbercarbonat aus (BERZELIUS).

Das Silbercarbonat löst sich ferner in wässrigem, kohlensaurem Ammoniak, in der erwärmten Lösung von Ammoniumnitrat (H. ROSE), ferner in Cyankalium- und in Natriumthiosulfatlösung.

Beim Erhitzen auf 200° beginnt das Salz Kohlensäure zu verlieren, und zwischen 225 und 250° ist die Zersetzung vollständig (H. ROSE). Am Lichte wird das Salz allmählich geschwärzt.

Kalium-Silbercarbonat, $Ag_2CO_3 \cdot K_2CO_3$. Silbercarbonat löst sich schwer in kalter Potaschelösung. Nach SCHULTEN (217) entsteht dies Doppel-

salz, wenn man zu einer Lösung von 150 Grm. Kaliumcarbonat in 150 Cbcm. Wasser 15 Grm. Kaliumbicarbonat setzt und in die filtrirte Flüssigkeit eine Lösung von 1 Grm. Silbernitrat in 25 Cbcm. Wasser giesst und schüttelt, bis der gelbe Niederschlag sich in weisse, silberglänzende Krystalle verwandelt hat, welche sich beim Erwärmen wieder auflösen und dann beim Erkalten sich in 2 Centim. langen Formen wieder ausscheiden. Durch Wasser wird das Salz zersetzt. Sein Volum-Gewicht beträgt 3·769.

Basisches Silbercarbonat, $2Ag_2CO_3 \cdot Ag_2O$, entsteht nach H. Rose (218)], wenn man Silbernitratlösung mit einem sehr grossen Ueberschuss von Natriumcarbonat in der Wärme fällt. Es bildet ein schwarzes, nach dem Trocknen bei 100° dunkelbraunes Pulver.

Silberborat. Das neutrale Salz, $Ag_2O \cdot B_2O_3$, wird nach H. Rose (219) in Form weisser Flocken aus einer mässig concentrirten Lösung von Silbernitrat mit einer concentrirten Boraxlösung ausgefällt. Statt letzterer kann man auch Borsäure anwenden. Das Borat schwärzt sich am Lichte und schmilzt bei gelinder Wärme. Es kann bei 100° getrocknet und dann in einer grossen Menge Wasser gelöst werden, ohne dass Zersetzung und Abscheidung von Silberoxyd eintritt. Wenn man aber stark verdünnte Boraxlösung zum Fällen anwendet, so enthält diese freie Borsäure und freies Natron, und durch letzteres wird Silberoxyd gefällt. Das Silberborat ist also weniger durch Wasser zersetzbar, als das Natriumborat.

H. Rose (220) hat verschiedene basische Silberborate durch Anwendung von Boraxlösung verschiedener Concentration dargestellt. Mit sehr verdünnter Boraxlösung erhält man nur braunes Silberoxyd.

Der durch Vermischen von concentrirten Lösungen gleicher Moleküle neutralen Natriumborats, $NaBoO_2 + 8H_2O$, und Silbernitrats erhaltene Niederschlag ist gelb, käsig, und enthält, wenn er nicht gewaschen, sondern nur zwischen Filtrirpapier ausgepresst ist, $11Ag_2O$ auf $10Bo_2O_3$ und $12H_2O$, oder ist $20AgBoO_2 \cdot Ag_2O + 12H_2O$, vielleicht neutrales Silberborat, verunreinigt mit etwas Silberoxyd.

Wenn der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen wird, so geht fortwährend Borsäure in Lösung und auch etwas Silberoxyd. Indessen hat Rose einen Körper isolirt, der nach dem Trocknen die Zusammensetzung $6Ag_2O \cdot Bo_2O_3$ zeigte, also $2AgBoO_2 \cdot 5Ag_2O$ oder $2Ag_3BoO_3 \cdot 3Ag_2O$ ist. Das feuchte Salz zieht leicht Kohlensäure an.

Mit concentrirten Lösungen von neutralem Natriumborat und Silbernitrat in der Siedehitze entsteht ein brauner Niederschlag, der ausschliesslich aus Silberoxyd besteht.

Wenn man concentrirte Lösungen von Borax ($Na_2Bo_4O_7 + 10H_2O$) und Silbernitrat anwendet, so entsteht in der Kälte ein weisser, käsiger Niederschlag, der in Wasser ohne Zersetzung löslich ist. Der zwischen Fliesspapier getrocknete Körper zeigt nicht immer die gleiche Zusammensetzung, scheint aber die Verbindung $Ag_2O \cdot Bo_2O_3 + H_2O$ zu enthalten und ist vielleicht $AgBoO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ und identisch mit dem weissen Niederschlag, der durch neutrales Natriumborat gefällt wird.

Beim Waschen verliert der Niederschlag etwas Borsäure und zeigt nach dem Trocknen genau die Zusammensetzung des Silberborats $AgBoO_2$.

Wenn die Fällung in siedender Lösung ausgeführt wird, so wird der Niederschlag grau, zeigt aber noch die Zusammensetzung $Ag_2O \cdot Bo_2O_3 \cdot H_2O$. Nach

längerem Kochen wird die Fällung dunkelbraun; beim Auswaschen auf dem Filter geht viel Silberborat fort, und es bleibt kohlensäurehaltiges Silberoxyd zurück.

JOULIN's Versuche (221) bestätigen im allgemeinen diese Beobachtungen ROSE's.

Borsaures Ammoniak in concentrirter Lösung fällt weisses, neutrales Silberborat; in sehr verdünnter Lösung erfolgt kein Niederschlag (ROSE).

Silbersilicat scheint nicht zu existiren. Silberoxyd und viele Silbersalze ertheilen zwar Glasflüssen eine gelbe Farbe, deren Grund in einem Silbersilicat gesehen werden könnte; allein fein vertheiltes metallisches Silber bewirkt dasselbe.

Silberhypophosphat, unterphosphorsaures Silber, Ag_2PO_3, wird durch unterphosphorsaures Natrium oder freie Unterphosphorsäure aus Silbernitrat als weisser Niederschlag gefällt (SALZER). PHILLIPP (222) hat das Salz durch Erhitzen von Phosphor in einer Lösung von Silbernitrat und Salpetersäure in Krystallen erhalten. Beim Erhitzen verwandelt das Salz sich plötzlich unter Feuererscheinung in eine weisse Masse, welche Silber- und Silbermetaphosphat enthält: $Ag_2PO_3 = Ag + AgPO_3$.

Das Hypophosphat ist sowohl in Salpetersäure als auch in Ammoniak leicht löslich.

Silberorthophosphate. Neutrales Salz, Ag_3PO_4. Wenn man eines der drei Natriumorthophosphate mit Silbernitrat vermischt, so fällt dies Salz als gelber Niederschlag aus. Bei Anwendung des Mono- oder Dinatriumphosphats wird Salpetersäure frei, z. B.

$$Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3.$$

Das citrongelbe Salz wird am Lichte schwarz. Es schmilzt in der Glühhitze. Sein Volum-Gewicht ist 7·321 bei 7·5° (STROMEYER). Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure und in Ammoniak.

Man kann nach LASSAIGNE (223) mit Hilfe des neutralen Silberorthophosphats manche Chlormetalle von Salpetersäuresalzen trennen. In einer Lösung von Magnesiumchlorid und Magnesiumnitrat setzt sich ersteres mit dem Phosphat zu unlöslichem Magnesiumphosphat und Chlorsilber um, während Magnesiumnitrat in Lösung bleibt.

Disilberorthophosphat, Ag_2HPO_4, entsteht nach BERZELIUS durch Verdampfen des Lösungsgemisches von Silbernitrat und überschüssiger Phosphorsäure. Man erhält es ferner durch Lösen des neutralen Phosphats in concentrirter Phosphorsäure. Durch Zusatz von Aether zu der Lösung wird es in schönen, farblosen Krystallblättern ausgeschieden, welche an der Luft unveränderlich sind und durch Wasser in gelbes, neutrales Salz und Phosphorsäure zerlegt werden [SCHWARZENBERG (224)]. Nach JOLY (225) scheidet sich beim Erkalten der Lösung von neutralem Silberphosphat in Phosphorsäure, welche höchstens 38proc. ist, stets das gelbe neutrale Salz ab, aus 40proc. und concentrirterer Säure das Disilberorthophosphat. Die farblosen Krystalle verlieren bei 110—150° Wasser und gehen in gelbes Pyrophosphat über. Sie werden durch Wasser und auch durch Alkohol, aber nicht durch Aether zersetzt.

Monosilberorthophosphat, AgH_2PO_4, ist von JOLY (226) dargestellt worden. Vielleicht bestehen auch die von HURTZIG und GEUTHER (227) aus einer Lösung des neutralen Phosphats in Phosphorsäure erhaltenen kleinen, weissen Krystalle aus diesem Salz.

Silberpyrophosphat, $Ag_4P_2O_7$, wird als weisses Pulver mittelst Alkalipyrophosphat aus Silbernitrat gefällt. Auch hier wird bei Anwendung von $Na_2H_2P_2O_7$ Salpetersäure frei. Das Volum-Gewicht des Salzes ist 5·306 bei 7·5°. Es wird am Lichte röthlich. Es ist unlöslich in Wasser und in Essigsäure, etwas löslich in einem grossen Ueberschuss von Natriumpyrophosphat, leicht löslich in Salpetersäure und in Ammoniak. Wasser zersetzt es selbst beim Sieden nicht. Es schmilzt beim Erhitzen zu einer gelben Masse, welche beim Erkalten wieder weiss wird (SCHWARZENBERG).

Saures Pyrophosphat, $Ag_2H_2P_2O_7$, ist von HURTZIG und GEUTHER durch Lösen des vorigen Salzes in Orthophosphorsäure und Fällen der Lösung durch Aether in farblosen Krystallen dargestellt worden. Das Salz wird vom Lichte leicht geschwärzt. Bei 225° schmilzt es unter Abgabe von Wasser zu einem grünlichen Glase. Bei stärkerem Erhitzen geht noch mehr Wasser fort und es resultirt ein weisses Glas.

Eine Verbindung dieses Salzes mit Metaphosphorsäure, $2Ag_2H_2P_2O_7 \cdot HPO_3$, wurde von HURTZIG und GEUTHER durch Fällen der Mutterlauge von dem vorigen Salze mit Alkohol und Aether erhalten.

Silbermetaphosphat. Das Hexametaphosphat, $Ag_6P_6O_{18}$, entsteht nach BERZELIUS durch Lösen von frisch geglühter Metaphosphorsäure in Wasser von 0° und Fällen der Lösung mit Silbernitrat. Nach FLEITMANN entsteht es auch durch Zusammenschmelzen von Silberoxyd und Metaphosphorsäure. Das weisse, pulverige Salz verliert beim Auswaschen Säure. Es wird schon bei 100° weich und schmilzt bei etwas höherer Temperatur zu einem durchsichtigen Glase. Das aus glasigem Natriumphosphat und Silbernitrat erhaltene Salz ist zunächst Hexametaphosphat, $Ag_6P_6O_{18}$, welches in der Flüssigkeit sich aber alsbald in tetraphosphorsaures Silber, $Ag_6P_4O_{12}$, umwandelt [H. ROSE (228)]. Dies Salz entsteht auch durch Fällen des entsprechenden Natriumsalzes mit Silbernitrat [FLEITMANN und HENNEBERG (229)].

Trimetaphosphat, $Ag_3P_3O_9 + H_2O$, aus Natriumtrimetaphosphat und Silbernitrat dargestellt, bildet schöne, monokline Krystalle, die sich in 60 Thln. Wasser lösen (FLEITMANN und HENNEBERG).

Dimetaphosphat, $Ag_2P_2O_6$, wird in gleicher Weise mit Natriumdimetaphosphat erhalten. Farblose, in Wasser schwer lösliche Krystalle [FLEITMANN (230)].

Silberphosphat-Ammoniak. Aus den Lösungen des Orthophosphats, Ag_3PO_4, und des Pyrophosphats, $Ag_4P_2O_7$, in Ammoniak werden durch Alkohol weisse, krystallinische Verbindungen gefällt, die aber sehr leicht zersetzlich sind.

Das Orthophosphat, Ag_3PO_4, absorbirt sehr langsam Ammoniakgas und bildet den weissen Körper $Ag_3PO_4 \cdot 4NH_3$ [REYCHLER (231)]. Derselbe Körper entsteht nach WIDMANN (232), wenn man die ammoniakalische Lösung des Silberorthophosphats unter einer Glocke über Aetzkalk und Salmiak verdunsten lässt.

Silberdoppelphosphate. Durch Behandlung gewisser Metaphosphate mit einer Schmelze von Metaphosphorsäure und Trisilberorthophosphat haben HAUTEFEUILLE und MARGOTTET (233) eigenthümliche Doppelsalze dargestellt.

Aluminiumsilberphosphat. Durch Zusammenschmelzen von Aluminiummetaphosphat, $Al_2(PO_3)_6$, mit Metaphosphorsäure und Silberorthophosphat, Ag_3PO_4, entsteht je nach der Menge des letzteren in rhombischen Prismen das Salz

$$2Al_2O_3 \cdot Ag_2O \cdot 4P_2O_5 \text{ oder } 2Al_2(PO_4)_2 \cdot 2AgPO_3 \cdot P_2O_5 \text{ (?)}$$

oder das Salz

$$2Al_2O_3 \cdot 2Ag_2O \cdot 5P_2O_5 \text{ oder } 2Al_2(PO_4)_2 \cdot Ag_4P_2O_7 \cdot 2P_2O_5 \ (?)$$

Analoge Doppelsalze entstehen mit Eisen- bezw. Chromphosphat.

Silberarsenit, arsenigsaures Silber, Ag_3AsO_3, fällt als gelber Niederschlag aus, wenn man saures arsenigsaures Kalium, $2(KH_2AsO_3) \cdot As_2O_3$, zu Silbernitratlösung setzt. Der Niederschlag enthält etwas arsenige Säure. Er löst sich in wässrigem Ammoniak; aus der Lösung fällt auf Zusatz von etwas Silbersalz das neutrale Salz rein aus [BLOXAM (234)]. Dasselbe Salz entsteht nach FILHOL (235) beim Vermischen wässriger arseniger Säure mit salpetersaurem Silber-Ammoniak. LAUGIER und PELLETIER (236) haben dasselbe durch Oxydation von Arsensilber mit viel Salpetersäure erhalten. Beim Erhitzen auf 150° schwärzt sich das Salz, schmilzt dann und verliert arsenige Säure, indem Silber, Silberoxydul und Silberarseniat zurückbleiben:

$$4Ag_3AsO_3 = Ag_4O + Ag_2 + 2Ag_3AsO_4 + As_2O_3.$$

Das Salz löst sich nicht in Wasser, leicht in Salpetersäure, Essigsäure und in Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung scheidet beim Erhitzen metallisches Silber aus. Es löst sich ferner in Kaliumarsenitlösung (KÜHN), nach REYNOSO (237) auch in Kalilauge. KÜHN (238) sowie WÖHLER (239) geben indess an, dass Kalilauge zersetzend wirke, ersterer erhielt neben arsenigsaurem und arsensaurem Kalium einen Rückstand von Arsensilber und Silber, letzterer nach wiederholtem Kochen arsensaures Kalium, Silberoxydul und Silber.

Silberpyroarsenit, $Ag_4As_2O_5$, fällt als hellgelber Niederschlag auf Zusatz von arsenigsaurem Kalium, $K_4As_2O_5$, zu Silberlösung [PASTEUR (240)]. Bei Anwendung des sauren Ammoniumsalzes, $(NH_4)_2H_2As_2O_5 \cdot As_2O_3$, fällt derselbe Niederschlag, aber die Flüssigkeit wird sauer und hält Silbersalz gelöst.

Das basische Salz, $3Ag_2O \cdot 2As_2O_3$ oder $Ag_4As_2O_5 \cdot 2AgAsO_2$, wird durch tropfenweises Zusetzen von Kaliumarsenit $K_4As_2O_5$ zu Silbernitrat im Gemisch mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniumnitrat unter Entwicklung von Ammoniak als weisser Niederschlag gefällt. Das Salz wird am Lichte schwarz. Es löst sich in Ammoniak, sowie in überschüssigem Kaliumarsenit. Salpetersäure oxydirt es zu Arseniat. Beim Erhitzen wird es schwarz, giebt ein Sublimat von arseniger Säure und hinterlässt einen schönen, rothen, schmelzbaren Rückstand, anscheinend Silberarseniat (GIRARD).

Aus der Auflösung des Salzes in Ammoniak wird durch Alkohol eine Ammoniakverbindung gefällt, die nach GIRARD die Zusammensetzung $Ag_4As_2O_5 \cdot 8NH_3$ hat.

Silberarseniat, Ag_3AsO_4. Das neutrale Salz entsteht als ziegelrother Niederschlag, wenn man Silbernitratlösung mit einer Lösung von Arsensäure oder einem arsensauren Alkali versetzt. Das Salz schmilzt bei Rothgluth zu einer rothbraunen Masse, bei sehr starkem Glühen bleibt metallisches Silber zurück. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak, ferner in kohlensaurem Ammoniak, sowie in Essigsäure (GRAHAM); beim Erwärmen auch in wässrigem Ammoniumnitrat und -sulfat. Die ammoniakalische Lösung wird durch Wasserstoff braun und scheidet dann ein schwarzes Pulver in geringer Menge ab (RAUTENBERG und WÖHLER). Von Eisenvitriollösung wird das Salz leicht zu einem schwarzgrauen Pulver von Silberoxydul und Silber reducirt (WÖHLER und TRAUN).

JOLY (241) hat das Salz in schönen Krystallen erhalten durch Lösen des gefällten Arseniats in einer 80° warmen Lösung von 70 Thln. Arsensäure in

100 Thln. Wasser. Das auskrystallisirende Salz bildet schwarze, sehr glänzende, rhombische Dodekaëder, isomorph mit neutralem Silberphosphat.

Disilberarseniat, Ag_2HAsO_4, entsteht durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Arsensäure mit 5 Mol. Silbernitrat. Gelbes, wenig erforschtes Salz, welches durch Wasser unter Bildung des Trisilberarseniats zersetzt wird (SETTERBERG).

Monosilberarseniat, AgH_2AsO_4, entsteht, wenn man das neutrale Salz in wässriger Arsensäure von der Zusammensetzung $H_3AsO_4 + H_2O$ löst. Das Salz scheidet sich in farblosen, monoklinen Prismen aus, welche durch Wasser zersetzt werden [SETTERBERG (242)].

Silbermetaarseniat, $AgAsO_3$, bildet sich aus dem vorigen Salz, welches beim Erhitzen auf 100° Wasser verliert. Weisses, amorphes Pulver.

Saures Arseniat, $Ag_2O \cdot 2As_2O_5$ oder $2AgAsO_3 \cdot As_2O_3$. Die gesättigte Lösung des neutralen Arseniats in wässriger, syrupdicker Arsensäure scheidet nach längerem Digeriren ein Krystallpulver ab, das nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure blendend weiss ist. Kaltes Wasser zerlegt es langsam, heisses rascher in neutrales Silberarseniat und Arsensäure. Aus der ammoniakalischen Lösung scheiden sich hyacintrothe Krystallkrusten ab [GEUTHER und HURTZIG (237)].

Silberpyroarseniat, $Ag_4As_2O_7$. Wenn man das saure Arseniat AgH_2AsO_4 auf 100° erhitzt, so nimmt es plötzlich eine lebhaft rothe Farbe an. Dieselben rothen Prismen entstehen, wenn man die Lösung des neutralen Arseniats in Arsensäure, welche beim Erkalten das Salz AgH_2AsO_4 liefert, weiter mit neutralem Salz versetzt und auf 100° erhitzt. JOLY schreibt denselben die Zusammensetzung des Pyroarseniats zu.

Silberarseniat-Ammoniak, $Ag_3AsO_4 \cdot 4NH_3$, ist von WIDMANN (244) durch Lösen von neutralem Arseniat in wässrigem Ammoniak und Verdunsten der Lösung über einem Gemisch von Aetzkalk und Salmiak dargestellt worden. Es bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln, welche an der Luft Ammoniak verlieren und sich roth färben. Pulverförmig wird es durch Ueberleiten von Ammoniakgas über Silberarseniat erhalten.

Silberantimoniat, durch doppelte Zersetzung erhalten, wird von BERZELIUS als weisser, pulverförmiger Niederschlag beschrieben. Derselbe löst sich nach WIDMANN nicht in wässrigem Ammoniak und absorbirt auch kein Ammoniakgas.

Sulfosalze.

Das Schwefelsilber ist eine starke Sulfobase, die sich leicht mit Sulfosäuren verbindet. Die meisten der hierher gehörigen Sulfosalze sind von BERZELIUS in seinem Lehrbuch beschrieben worden.

Silberpyrohyposulfophosphit, Silbersulfid-Schwefeldiphosphid, $Ag_2S \cdot P_2S$ oder $\begin{matrix} P \cdot SAg \\ \| \\ P \cdot SAg \end{matrix}$. Man erhitzt ein Gemenge von sehr fein vertheiltem Silber und Phosphorsulfür P_2S_4 im Wasserstoffstrom. Die Verbindung tritt unter lebhafter Wärmeentwicklung ein, und ein Theil Phosphorsulfür wird fortgerissen. Es entsteht ein schwarzer Körper, welcher ein violettbraunes Pulver giebt. Durch Behandlung mit Salpetersäure kann der Körper von beigemengtem metallischem Silber befreit werden. Beim Glühen schmilzt die Verbindung, die Schmelze bläht sich auf, es entweicht Phosphorsulfür und es hinterbleibt reines Schwefelsilber.

Silberpyrosulfophosphat, $2Ag_2S \cdot P_2S_5$ oder $Ag_4P_2S_7$, entsteht, wenn man 1 Mol. des vorigen Körpers mit 4 At. Schwefel mischt und das Gemisch bei Ausschluss der Luft bis zum Schmelzen erhitzt. Die erkaltete amorphe Masse ist orangefarben und giebt ein dunkelgelbes Pulver.

Silberpyrosulfophosphit, $2Ag_2S \cdot P_2S_3$ oder $Ag_4P_2O_5$, bildet sich wie das vorige Salz, wenn man 2 At. Schwefel anwendet. Die erkaltete Masse ist grau und giebt ein hellgelbes, stark färbendes Pulver. Es löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure.

Silberhyposulfophosphit-Schwefelsilber, $Ag_2S_2P_2 \cdot Ag_2S$, entsteht beim Glühen eines der beiden vorigen Salze. Man hört mit dem Erhitzen auf, wenn kein Schwefel mehr sublimirt. Es bleibt ein dunkelbraunes Pulver, aus welchem Salpetersäure 1 Mol. Schwefelsilber fortnimmt.

Silberpyrosulfoarsenit, $2Ag_2S \cdot As_2S_3$ oder $Ag_4As_2S_5$, wird durch doppelte Zersetzung zwischen Kaliumsulfarsenit und Silbernitrat gebildet. Der Niederschlag ist anfangs hellbraun und wird dann schwarz. Beim Erhitzen geht Arsentrisulfid fort, und es bleibt ein Sulfid von der Zusammensetzung des Proustit $3Ag_2S \cdot As_2S_3$ oder $Ag_4As_2S_5 \cdot Ag_2S$.

Ein Salz $Ag_4As_2S_5 \cdot 4Ag_2S$ entsteht nach Berzelius durch Mischen einer ammoniakalischen Lösung von Chlorsilber mit Alkalisulfarsenit.

Silberpyrosulfarseniat, $2Ag_2S \cdot As_2S_5$ oder $Ag_4As_2S_7$, ist, durch doppelte Zersetzung dargestellt, ein dunkelbrauner Niederschlag, der, sich langsam absetzend, schwarz wird. Getrocknet bildet er eine schwarze Masse, welche ein braunes Pulver giebt. Beim Erhitzen unter Luftabschluss schmilzt der Körper zu einem metallischen, grauen, glänzenden Regulus, ohne dass flüchtige Produkte entweichen. Unter Luftzutritt erhitzt, giebt er Arsensulfid aus, und es bleibt Schwefelsilber zurück.

Silbersulfantimonit, $Ag_2S \cdot Sb_2S_3$, bildet das Mineral Miargyrit.

Silberpyrosulfantimonit-Schwefelsilber, $Ag_4Sb_2S_5 \cdot Ag_2S$, ist das dunkelrothe, in Rhomboëdern krystallisirende Rothgültigerz.

Als Mineralien kommen ferner die Sulfosalze $Ag_4Sb_2S_5 \cdot 4Ag_2S$ und $Ag_4Sb_2S_5 \cdot 7Ag_2S$ vor.

Silberpyrosulfantimoniat-Silbersulfid, $Ag_4Sb_2S_7 \cdot Ag_2S$, wird als dunkelbrauner Niederschlag gefällt. Kalihydrat zersetzt den Körper, indem Schwefelsilber unlöslich zurückbleibt. Beim Erhitzen verliert der Körper Schwefel, und es bleibt Silberantimonid $SbAg_3$.

Silbersulfocarbonat, Ag_2CS_3, wird durch Kaliumsulfocarbonat aus Silbernitratlösung als dunkelbrauner Niederschlag gefällt, der im Ueberschuss des Alkalisulfocarbonats löslich ist. Trocken ist der Körper glänzend schwarz. Beim Erhitzen geht Schwefel neben wenig Schwefelkohlenstoff fort, und es bleibt ein Rückstand von Silbersulfid und Kohle.

Silbersulfotellurit, $3Ag_2S \cdot 2TeS_2$ oder $2Ag_2TeS_3 \cdot Ag_2S$, voluminöser schwarzer Niederschlag. Beim Erhitzen des Körpers entweicht Schwefel, und es bleibt eine metallische, bleigraue Masse, wahrscheinlich Tellursilber.

Silbersulfomolybdat, $Ag_2S \cdot MoS_3$ oder Ag_2MoS_4, schwarzer Niederschlag.

Silbersulfopermolybdat, $Ag_2S \cdot MoS_4$, ebenfalls schwarze Masse, welche ein dunkelbraunes Pulver giebt.

Analytisches Verhalten.

1. Die Gruppe des Silberoxyduls, Ag_4O, und seiner Verbindungen ist nur klein. Die Körper zeichnen sich durch ihre schwarze Farbe aus. Durch Säuren wird das Silberoxydul in Silberoxyd und metallisches Silber zersetzt. Im Gegensatz zum Silberoxyd löst es sich in wässrigem Ammoniak nicht auf. In höherer Temperatur geht das Oxydul leicht in metallisches Silber über.

2. Silberoxyd-Verbindungen. Die Salze des Silberoxyds sind farblos, wenn sie nicht eine färbende Säure enthalten. Viele werden bei Einwirkung des Sonnenlichtes schwarz, indem eine Reduction stattfindet, andere, wie das Silbernitrat, verändern sich nicht durch das Sonnenlicht, wenn die Anwesenheit oxydabler Körper, wie organischer Staub, ausgeschlossen ist. Bei starkem Glühen der Salze mit flüchtigen Säuren tritt Zersetzung ein, indem metallisches Silber zurückbleibt; doch geht die Zersetzung schwieriger vor sich, als bei analogen Salzen ähnlicher Metalle; so ist Silbernitrat bei einer Temperatur noch beständig, bei welcher Kupfernitrat zersetzt wird. Salze mit leicht flüchtigen Säuren verlieren Säure und Sauerstoff schon bei niedriger Temperatur, das Carbonat bei 250°. Bei Salzen mit feuerbeständigen Säuren, wie beim Silberphosphat, tritt durch Erhitzen keine Zersetzung ein.

Die Lösungen der Silbersalze haben meistens einen höchst unangenehmen metallischen Geschmack und wirken giftig. Die Lösungen der neutralen Salze reagiren nicht auf Lackmuspapier, ungleich den Salzen anderer schwerer Metalle.

Das Silber wird aus seinen Lösungen von vielen Metallen ausgefällt, so durch Quecksilber, Blei, Zinn, Kupfer, Eisen, Zink, Aluminium. Auch durch Ameisensäure, phosphorige und unterphosphorige Säure, Ferrosalze, besonders das Acetat, sowie durch Zinnchlorür und ameisensaures Natrium wird diese Reduction bewirkt. Der durch leicht oxydirbare organische Substanzen hervorgerufene Metallniederschlag erscheint oft als glänzender Spiegel, so bei Anwendung von Aldehyden, ätherischen Oelen, weinsaurem Ammnniak. Wasserstoff vermag Silbersalze in alkalischer Lösung zu reduciren [PELLET (245), LEEDS (246)].

Die Silbersalzlösungen zeigen folgende Reactionen.

Chlorwasserstoffsäure, das charakteristischste Reagens auf Silberoxyd, bringt, ebenso wie die Lösungen der Chlormetalle, selbst in sehr verdünnten Silberlösungen (mit Ausnahme des Thiosulfats) einen weissen Niederschlag hervor, der sich käseartig flockig zusammenballt und sich gut absetzt. Derselbe ist in verdünnten Säuren ganz unlöslich. Durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Chlorsilber nur langsam und theilweise zersetzt. Concentrirte Salzsäure oder concentrirte Lösungen von Chlormetallen können, besonders in der Wärme, ziemlich viel Chlorsilber auflösen, das durch Verdünnen der Lösung mit Wasser wieder abgeschieden wird. Leicht löst sich das Chlorsilber in wässrigem Ammoniak und wird aus der Lösung durch Säuren wieder gefällt. Ebenso verhält sich Ammoniumcarbonat. Am Lichte wird das Chlorsilber unter Chlorverlust violett bis schwarz. Durch Beimengung einer sehr geringen Menge von Quecksilberchlorür verliert das Chlorsilber die Eigenschaft, am Lichte geschwärzt zu werden.

Bleichlorid und Quecksilberchlorür, welche Körper ebenfalls durch Salzsäure als weisse, unlösliche Niederschläge gefällt werden, unterscheiden sich vom Chlorsilber dadurch, dass das Bleichlorid krystallinisch ist, sich im 33fachen Gewicht siedenden Wassers löst und in Ammoniak unlöslich ist, und dass das Quecksilberchlorür von Ammoniak geschwärzt wird, ohne in Lösung zu gehen.

Die Aetzalkalien fällen aus Silbersalzlösungen hellbraunes Silberoxyd, unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels, leicht löslich in Ammoniak. Durch Kochen der Flüssigkeit wird der Niederschlag dunkler.

Ammoniak bewirkt in kleiner Menge die Fällung von braunem Silberoxyd, das sich sehr leicht im Ueberschuss auflöst. Wenn in der ammoniakalischen Lösung der Ueberschuss an Ammoniak nur gering ist, so bewirkt Kalihydrat einen weissen, äusserst explosiven Niederschlag von Knallsilber. Ferro- oder Manganosalze geben, tropfenweise der nur wenig freies Ammoniak enthaltenden Lösung zugesetzt, einen schwarzen Niederschlag von grossem Färbevermögen, eine Verbindung von Silberoxydul mit Eisen bezw. Manganoxyduloxyd.

Kalium- oder Natriumcarbonat fällen gelblich-weisses Silbercarbonat, das in Ammoniak leicht löslich ist. Wenn Alkalicarbonat in starkem Ueberschuss zugegen ist, so verliert das Silbercarbonat beim Kochen der Flüssigkeit Kohlensäure und wird braun, endlich ganz schwarz.

Kohlensaures Ammoniak fällt ebenfalls Silbercarbonat, welches vom Ueberschuss des Fällungsmittels gelöst wird.

Alkalicarbonat fällt weisses Silbercarbonat.

Bariumcarbonat fällt das Silberoxyd weder in der Kälte noch beim Erwärmen aus. Dies geschieht durch Magnesia.

Natriumphosphat bewirkt einen gelben Niederschlag von neutralem Silberphosphat, welcher in Essigsäure wenig, leicht in Salpetersäure, sowie in Ammoniak löslich ist.

Natriumpyrophosphat fällt weiss.

Kaliumchromat fällt dunkelrothes Silberchromat, das in Ammoniak, in Salpetersäure und auch in vielem Wasser löslich ist. Wenn man eine silberhaltige Legirung mit einem Tropfen Kaliumbichromatlösung, die mit etwas Salpetersäure versetzt ist, berührt, so entsteht ein rothbrauner Fleck von Silberchromat, was bei silberähnlichen, aber nicht Silber enthaltenden Legirungen nicht der Fall ist.

Ferrocyankalium erzeugt einen weissen Niederschlag von Ferrocyansilber; Ferricyankalium fällt rothbraunes Ferricyansilber.

Bromkalium bewirkt eine schwach gelblichweisse Fällung, unlöslich in Säuren, in Ammoniak weniger löslich als Chlorsilber.

Jodkalium fällt gelbliches Jodsilber, unlöslich in Säuren, sehr wenig löslich in Ammoniak. In einem Ueberschuss von Jodkalium ist das Jodsilber etwas löslicher als in Ammoniak. Durch Verdünnung der Lösung mit Wasser wird das gelöste Jodsiber wieder ausgefällt.

Cyankalium bringt in Silberlösungen einen weissen, käseartigen Niederschlag von Cyansilber hervor, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht auflöst. Aus dieser Lösung wird durch Schwefelammonium schwarzes Schwefelsilber, durch Säuren wiederum weisses Cyansilber gefällt. Das Cyansilber ist in Ammoniak löslich. Am Licht verändert es sich nur äusserst langsam. Salzsäure verwandelt es sofort in lichtempfindliches Chlorsilber. Beim Erhitzen des Cyansilbers für sich wird Cyangas entwickelt, welches mit purpurfarbener Flamme verbrennt.

Ferrosulfat erzeugt in neutralen Silberlösungen einen graulich-weissen Niederschlag von metallischem Silber. Bei Gegenwart einer sehr geringen Menge von Schwefelsäure erscheint das Silber ganz weiss. Bei dieser Silberreduction wird Eisenoxyd gebildet und beim Kochen der Flüssigkeit wird basisches Ferri-

salz ausgeschieden, um so mehr, je verdünnter die Lösung ist. Zugleich kann durch die frei werdende Säure Silber wieder gelöst werden. Setzt man zu der Silbernitratlösung so viel Ammoniak, dass das ausgeschiedene Salz wieder gelöst ist und setzt dann Eisenvitriollösung zu, so bildet sich der tiefschwarze, stark färbende Niederschlag, die Verbindung von Eisenoxyduloxyd mit Silberoxydul (s. oben), eine sehr empfindliche Reaction.

Zinnchlorür bringt in Silberlösungen zunächst einen weissen Niederschlag hervor, der bald braunschwarz und schwarz in Folge der Bildung von Silberoxydul wird. Eine alkalische Zinnchlorürlösung erzeugt zuerst einen schwarzen Niederschlag; durch mehr Zinnchlorür entsteht ein Gemenge von Silber und Chlorsilber.

Verdünnte phosphorige Säure ruft nach einiger Zeit in Silbernitrat einen braunen, dann schwarzen Niederschlag hervor, welcher Silberoxydul enthält. Beim Erhitzen tritt dies rascher ein, und die Reduction kann bis zur Bildung eines Metallspiegels gehen. Eine Lösung von phosphorigsaurem Ammoniak bildet zuerst einen weissen Niederschlag von phosphorigsaurem Silber, der bald braun und dann schwarz wird.

Andere Reductionsmittel, welche das Silber aus seinen Lösungen metallisch abscheiden, sind Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Eisen, Mangan, Kupfer, Quecksilber, Wismuth, Antimon, Arsen, Ferro- und Cuprosalze, Uranoxydul, Arsen-, Antimon- und Phosphorwasserstoff, Kupferoxydul, Traubenzucker und ähnliche organische Körper, Gerbsäure, Pyrogallussäure u. a. m. Nach MEUNIER (247) fällen auch verschiedene Metallsulfide, wie die von Eisen, Kupfer, Blei, Zink, Quecksilber, Natrium, das Silber metallisch aus seinen Lösungen, z. B.

$$PbS + 2AgNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2Ag + S.$$

Das Silber wird entweder baumförmig, oder spiegelnd, oder als körniges graues Pulver abgeschieden.

Schwefelwasserstoff bringt in neutralen, sauren und ammoniakalischen Silberlösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber hervor. Derselbe bleibt lange suspendirt. Das Absetzen desselben wird beschleunigt, wenn man der Flüssigkeit etwas Ammoniak, irgend eine verdünnte Säure oder eine Salzlösung zusetzt. Von concentrirter erwärmter Salpetersäure wird das Schwefelsilber unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Silbernitrat leicht zersetzt.

Schwefelammonium fällt ebenfalls Schwefelsilber, unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels.

Natriumthiosulfat bewirkt in Silberlösungen einen weissen Niederschlag, der im Ueberschuss des Reagens sehr leicht löslich ist. Die Lösung des Natriumthiosulfats löst die meisten in Wasser unlöslichen Silberverbindungen auf. Aus diesen Lösungen wird das Silber durch die meisten Reagentien nicht mehr gefällt; nur als Schwefelsilber kann es ausgefällt werden.

Quantitative Bestimmung des Silbers.

Die meisten Silberverbindungen kann man durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure in Lösung bringen, welche dann das Silber als Nitrat enthält. Die in Salpetersäure unlöslichen Halogenverbindungen des Silbers werden am besten durch Digestion mit Zink und Schwefelsäure zu Metall reducirt, welches dann in Salpetersäure gelöst wird.

A. Gewichtsanalytische Methoden. 1. Bestimmung als Chlorsilber. Man setzt zu der verdünnten, zweckmässig durch Salpetersäure etwas angesäuerten

und erwärmten Lösung Salzsäure oder Alkalichloridlösung im Ueberschuss, befördert durch Umrühren das Absetzen des Niederschlags, giesst die überstehende klare Lösung ab und wäscht den Niederschlag im Becherglase durch Dekantiren so lange aus, bis das Waschwasser mit Silbernitrat nicht mehr opalisirt. Das Chlorsilber wird dann in einen kleinen, gewogenen Porcellantiegel gespült, das überstehende Wasser vorsichtig abgegossen, das Chlorsilber wird getrocknet, geschmolzen und gewogen.

Man kann das Chlorsilber schneller durch Filtriren von der Flüssigkeit trennen. Man benutzt dann entweder ein gewogenes Filter und bestimmt das Gewicht des bei 100° getrockneten Chlorsilbers, oder man verbrennt das gewogene, den Niederschlag enthaltende, oder von diesem grösstentheils getrennte Filter im Porcellantiegel, befeuchtet den Rückstand, da etwas Silber reducirt worden ist, mit ein paar Tropfen Salpetersäure, setzt nach gelindem Erwärmen etwas Salzsäure zu, dampft zur Trockniss ab, bringt eventuell die Hauptmasse des Chlorsilbers in den Tiegel und erhitzt dies zum Schmelzen. Bei den Operationen ist das Tageslicht möglichst auszuschliessen.

2. Bestimmung als Schwefelsilber. Schwefelwasserstoffgas fällt das Silber aus seinen Lösungen quantitativ als Schwefelsilber. Man bringt dasselbe auf ein gewogenes Filter, trocknet bei 100° und wägt. Wenn die Lösung stark sauer war, so kann der Niederschlag etwas Schwefel enthalten. In diesem Falle reducirt man das Schwefelsilber durch schwaches Glühen im Wasserstoffstrome zu metallischem Silber. Befindet sich das Schwefelsilber im Gemenge mit anderen Metallsulfiden, so kann man es von diesen trennen, indem man die Sulfide mit concentrirter heisser Salpetersäure in Lösung bringt und das Silber als Chlorsilber fällt.

3. Bestimmung als Cyansilber. Das durch Cyanwasserstoffsäure gefällte Cyansilber ist in verdünnter Salpetersäure völlig unlöslich. Es wird bei 100° getrocknet und gewogen. Man kann es auch durch starkes Glühen vor dem Gebläse in metallisches Silber verwandeln und dies wägen. Wiederholtes Glühen und Wägen darf keine Gewichtsveränderung erkennen lassen. Bei nicht genügend starkem Glühen kann nämlich Paracyan dem metallischen Silber beigemengt sein. Der gewogene Glührückstand muss sich in Salpetersäure ohne Rückstand auflösen.

Wendet man statt der Blausäure Cyankalium an, so kann ein Ueberschuss desselben Cyansilber auflösen. Dies wird aber durch schwaches Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure wieder vollständig ausgefällt.

4. Bestimmung als metallisches Silber. Wenn das Silber als Oxyd, Carbonat oder organischsaures Salz vorhanden ist, so genügt einfaches Glühen im Porcellantiegel, um das Silber metallisch abzuscheiden. Es ist aber zu beachten, dass aus sehr kohlenstoffreichen Salzen etwas Silbercarbid entstehen kann. Das Glühprodukt muss sich, ohne einen kohligen Rückstand zu hinterlassen, in Salpetersäure völlig auflösen. Bei Anwesenheit stickstoffhaltiger Substanzen kann Cyansilber entstehen, welches sehr stark geglüht werden muss, um in Silber überzugehen.

Man kann auch das Silber — weniger zweckmässig — aus den nöthigenfalls mit Soda genau neutralisirten, ammoniakfreien Lösungen durch ameisensaures Natrium reduciren. Zur völligen Abscheidung, und um das Silber rein weiss zu erhalten, ist längeres Kochen erforderlich.

Chlor-, Brom-, Schwefelsilber kann man durch Glühen im Wasserstoffstrom

zu metallischem Silber reduciren. Auch auf elektrolytlischem Wege kann man das Silber aus seinen Lösungen quantitativ abscheiden.

B. Volumetrische Methoden. Zur Bestimmung des Silbers auf maassanalytischem Wege giebt es ausserordentlich scharfe und rasch ausführbare Methoden. Dieselben sind in den Münzen und Affinirungsanstalten vorwiegend im Gebrauch.

1. Verfahren mit Kochsalzlösung, GAY LUSSAC's Methode. Man wendet eine Zehntelnormal-Kochsalzlösung an, die also im Liter 5·846 Grm. Chlornatrium enthält. 1 Cbcm. dieser Lösung fällt 0·0108 Grm. Silber als Chlorsilber. Wenn man von der zu analysirenden silberhaltigen Substanz 1·08 Grm. abwägt und in Lösung bringt, so zeigt die Anzahl der zur Ausfällung verbrauchten Cubikcentimeter Kochsalzlösung direkt die Procente Silber an. Man lässt die Kochsalzlösung aus der Burette in die 60 bis 70° warme Silberlösung unter Umrühren tropfen, so lange als noch Chlorsilber ausfällt. Wenn man einen Ueberschuss zugesetzt hat, so kann man dies reguliren durch Zusatz einer Zehntelnormal-Silberlösung (16·997 Grm. Silbernitrat im Liter), von der also 1 Cbcm. genau gleichwerthig einem Cbcm. Kochsalzlösung ist. Man kann den Sättigungspunkt genauer treffen, indem man zunächst das Silber unter Anwendung eines kleinen Ueberschusses von Kochsalzlösung ausfällt, dann einen Tropfen einer Lösung von neutralem Kaliumchromat als Indicator zusetzt und mit der Silberlösung zurücktitrirt, bis eben die rothe Farbe des Silberchromats auftritt, worauf man noch weiter mit der Kochsalzlösung bis zum Verschwinden der rothen Farbe zurücktitriren kann.

2. Verfahren mit Jodkaliumlösung [H. W. VOGEL (248)]. Man benutzt eine titrirte Jodkaliumlösung, die man so lange zu der mit Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält, sowie mit Stärkekleister versetzten Silberlösung zutropfen lässt, bis Blaufärbung eintritt. Das in Lösung befindliche Silber wird zunächst von dem Jodkalium und von dem frei gewordenen Jod gefällt:

$$(1)\ KJ + AgNO_3 = KNO_3 + AgJ.$$

$$(2)\ 6AgNO_3 + 6J + 3H_2O = 5AgJ + AgJO_3 + 6HNO_3.$$

Ein Atom Jod entspricht also einem Atom Silber. Sobald das Jodkalium kein Silbersalz zur Umsetzung mehr vorfindet, bewirkt das aus jenem durch die salpetrige Säure in Freiheit gesetzte Jod Blaufärbung des Stärkekleisters. Dies Verfahren ist nicht anwendbar, wenn die Lösung Kupfer enthält. Es empfiehlt sich für die Bestimmung der photographischen Silberlösungen. Von einer 16·611 Grm. Jodkalium im Liter enthaltenden Lösung entspricht 1 Cbcm. 10 Milligrm. Silber.

Nach FRESENIUS sind die Resultate dieses Verfahrens etwas verschieden nach dem Säuregehalt der Lösung. Je stärker sauer diese ist, um so weniger unlöslich ist das entstehende Silberjodat.

PISANI (249) empfiehlt als Titerflüssigkeit eine Lösung von blauem Jodstärkekleister, durch Zusammenreiben von 2 Grm. Jod und 15 Grm. Stärkemehl und Behandlung der Masse mit warmem Wasser hergestellt. Wenn diese Lösung der Silberlösung zugesetzt wird, so tritt unter Bildung von Silberjodid und Silberjodat so lange Entfärbung ein, als noch Silber in Lösung ist.

3. Verfahren mit Rhodanammonium nach VOLHARD (250). Wenn man einer Silbernitratlösung, welche etwas Ferrisulfat enthält, Rhodanammonium zusetzt, so wird zunächst alles Silber als weisses Rhodansilber ausgefällt, und wenn die Fällung vollendet ist, so tritt in Folge der Bildung von Eisenrhodanid Rothfärbung der Flüssigkeit ein.

Man stellt die Lösung des Rhodanammoniums, welches wegen seiner Hygroskopicität nicht leicht genau abzuwägen ist, mit Hülfe einer Silberlösung von bekanntem Wirkungswerth so ein, dass 100 Cbcm. einem Grm. Silber entsprechen.

Man operirt in der Kälte, da sonst das Ammoniumrhodanid Zersetzung erleidet. Aus der salpetersauren Silberlösung muss etwa vorhandene salpetrige Säure vorher durch Erwärmen entfernt worden sein. Zur Erzielung schärferer Resultate beseitigt man die nach Ausführung des Versuchs eingetretene Rothfärbung durch Zehntelsilberlösung und titrirt dann mit Zehntelrhodanammoniumlösung bis zum Wiedereintritt der Rothfärbung. Quecksilber und Palladium dürfen in der Lösung nicht zugegen sein. Ein grösserer Kupfergehalt beeinträchtigt die Genauigkeit der Methode. Hat man z. B. eine Legirung mit mehr als 70 % Kupfer zu analysiren, so setzt man bei der Lösung zweckmässig eine abgewogene Menge chemisch reinen Silbers zu.

C. Cupellationsprobe. Diese in den hüttenmännischen Laboratorien und Münzen ausgeübte Methode auf trockenem Wege besteht aus zwei Operationen, dem Eintränken oder Ansieden und dem Abtreiben. Man bringt in die Ansiedescherben ein Drittel des erforderlichen granulirten Bleis (etwa 5 Grm.), dann die gewogene Probe, rührt durch und bedeckt das Gemenge mit den restirenden zwei Drittel des Bleis. Wenn strengflüssige Gangart vorhanden ist, setzt man etwas geschmolzenen Borax, bei Gegenwart von viel Quarz auch etwas Bleiglätte zu. Bei einem Silbergehalt der Probe von weniger als 1 % wägt man 5 Grm. davon ab, bei mehr als 1 % Silber 2·5 bis 0·5 Grm. Auch der Bleizusatz richtet sich nach dem Silbergehalt. Für eine Silber-Kupferlegirung von 950 Tausendstel Silber nimmt man pro 1 Grm. der Legirung 3 Grm. Blei; bei 0·900 7 Grm., bei 0·800 10 Grm., bei 0·700 12 Grm., bei 0·600 14 Grm., bei geringerem Silbergehalt 16 bis 17 Grm. Blei.

Die vorbereiteten Proben kommen in eine hellroth geheizte Muffel, wo sie bei mässigem Luftzutritt eingeschmolzen werden. Wenn die Oberfläche des geschmolzenen Bleis vollständig mit Schlacke bedeckt ist, schliesst man die Muffelthür, erhitzt bis zur Dünnflüssigkeit und giesst dann den Inhalt der Scherben in mit Kreide ausgestrichene, angewärmte Ingusse. Dies ist das »Ansieden«. Man setzt dann die aus Knochenasche geformten Capellen in die Muffel, die hier ihre Feuchtigkeit verlieren (das Abathmen der Capellen). Die mittlerweile von der Schlacke befreiten und rundlich gehämmerten Bleikönige werden dann vorsichtig auf die glühenden Capellen gesetzt. Man schliesst dann die Mündung der Muffel, in welche man eine Kohle gelegt hat, um rasch einzuschmelzen. Die Thür wird dann allmählich wieder geöffnet. Anfänglich muss die Oberfläche des Bleies blank sein. Es beginnt dann das Abtreiben, wobei die eintretende Luft nicht so abkühlend wirken darf, dass die Proben erstarren. Man erhitzt schliesslich stärker und schliesst die Muffelmündung etwas, um die Hitze zusammenzuhalten, da die Legirung auf der Capelle immer strengflüssiger wird. Schliesslich tritt das Blicken des Silbers ein (vergl. pag. 655). Nach erfolgtem Blick lässt man die Silberkörner durch allmähliches Weiteröffnen der Muffelthür langsam abkühlen, damit durch raschen Temperaturwechsel kein Spratzen eintritt. Die Silberkönige werden noch heiss mit einer kleinen Zange herausgenommen und auf der Unterseite mit einer steifen Bürste abgeputzt und dann genau gewogen. Das so erhaltene Silber enthält gewöhnlich etwa 0·2 % fremde Beimengungen, namentlich Blei. Dieser Fehler wird aber dadurch einigermaassen compensirt,

dass sich in der Muffel etwas Silber verflüchtigt hat und etwas mit dem Bleioxyd in die Capelle gezogen ist.

Die Trennung des Silbers von den Alkalien, den Erden und den durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung nicht fällbaren schweren Metallen geschieht durch Schwefelwasserstoff oder Chlorwasserstoffsäure. Durch letzteres Mittel kann man das Silber auch von den meisten durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen trennen. Von unlöslichen Chloriden kommen in der That nur Bleichlorid und Quecksilberchlorür in Frage.

Wenn neben dem Silber ein Mercurosalz in Lösung ist, so kann man dies durch Zusatz von Salpetersäure in Mercurisalz überführen. Allein auch in diesem Falle scheidet sich das Chlorsilber nicht rein aus; es enthält etwas basisches Mercurinitrat. Man erhitzt deshalb den von der Flüssigkeit getrennten Niederschlag mit etwas Salpeter-Salzsäure, setzt dann Wasser zu und filtrirt. Da das Chlorsilber in Mercurinitratlösung etwas löslich ist, so wird die von dem Chlorsilber-Niederschlag getrennte Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Man wägt das gefällte Sulfid und glüht es dann im Wasserstoffstrome. Hierdurch wird das Schwefelquecksilber vollständig verflüchtigt, während das Schwefelsilber einen Rückstand von metallischem Silber hinterlässt, dessen Gewicht dem aus dem Chlorsilber berechneten hinzuaddirt wird.

Wenn die Mercuronitrat enthaltende Lösung sehr verdünnt ist, so ist es schwierig, durch Erhitzen mit Salpetersäure das Quecksilberoxydul in Oxyd überzuführen. Man fällt dann mittelst Salzsäure neben dem Chlorsilber auch Quecksilberchlorür aus und erhitzt den Niederschlag mit Königswasser, wodurch letzteres in gelöstes Quecksilberchlorid übergeführt wird.

Wenn man zu einer salpetersauren Lösung von Silber- und Quecksilberoxyd Salzsäure setzt, so entsteht erst dann ein Niederschlag von Chlorsilber, wenn alles Quecksilberoxyd in Chlorid übergegangen ist.

Man kann auch die Trennung des Silberoxyds vom Quecksilberoxyd durch Blausäure bewirken. Wenn indessen Quecksilberoxydul in der Lösung war, so wird neben Cyansilber metallisches Quecksilber gefällt. Man kann letzteres durch Erhitzen des Niederschlags mit Salpetersäure in Lösung bringen, worauf man dieser Wasser und noch etwas Cyanwasserstoff zusetzt. Das ausgefällte Cyansilber muss rein weiss sein. Ist es graulich, so enthält es noch etwas Quecksilber.

Wenn Blei in der Lösung vorhanden ist, so muss man diese vor dem Fällen mit Salzsäure stark verdünnen und einen starken Ueberschuss dieser Säure vermeiden. Es ist vortheilhaft, essigsaures Natrium oder essigsaures Ammoniak zu der Lösung zu setzen und dann erst mit Chlorwasserstoffsäure zu fällen, weil dann das Chlorblei weit leichter gelöst bleibt (H. Rose). Der Chlorsilber-Niederschlag muss mit heissem Wasser ausgewaschen werden, bis Schwefelwasserstoff in dem Waschwasser keine Reaction auf Blei mehr hervorbringt. Man kann die Trennung beider Metalle auch durch verdünnte Cyanwasserstoffsäure ausführen, wodurch nur das Silber als Cyansilber gefällt wird.

Rud. Biedermann.

Silicium, Si = 28. Geschichtliches. Pott entdeckte im Jahre 1746 bei der Untersuchung der im Feuer verglasbaren Steine eine eigenthümliche Erde,

*) 1) Scheele, opuscula 2, pag. 67 (De silice, argilla et alumina). 2) Bergmann, opuscula 2, pag. 26 (De terra silicea). 3) Forchhammer, Proc. R. Soc. Edinb. 2, N. 38, pag. 303; Jahresb.

die in ihren Eigenschaften von den bisher bekannten grosse Verschiedenheiten zeigte. CARTHEUSER, SCHEELE (1) und BERGMANN (2) wiesen nach, dass dieselbe sich weder in Kalk noch in Thonerde verwandeln lasse. Als Säure wurde sie zuerst von SMITHSON (1811) erkannt. SCHEELE fand bald darauf die Kieselflusssäure, PRIESTLEY das Fluorsilicium. Genauere Untersuchungen über das letztere stellten BERZELIUS, H. und J. DAVY, GAY LUSSAC und THÉNARD an. Ersterem gelang es 1823, das in der Kieselsäure enthaltene, bis dahin unbekannte Element Silicium (von *acidum silicum:* Kieselsäure, *silex:* Kieselstein) zu isoliren, und zwar erhielt er es in amorphem Zustande, während H. SAINTE CLAIRE DEVILLE 1854 die krystallinische Modification fand. Durch zahlreiche Verbindungen des neuen Elements, wie z. B. durch den 1857 von BUFF und WÖHLER in unreinem, 1867 von FRIEDEL und LADENBURG in reinem Zustande dargestellten Siliciumwasserstoff wurde die Analogie des Siliciums mit dem Kohlenstoff erwiesen.

Vorkommen. Nächst dem Sauerstoff ist das Silicium das verbreitetste Element auf der Erde. Es kommt wegen seiner grossen Verwandtschaft zu ersterem nie frei, sondern immer an diesen gebunden als Kieselsäure (Anhydrid oder Hydrat) oder in Form von Silicaten (s. u.) vor. — Freie Kieselsäure gelöst findet man in vielem Quell- und Seewasser (3). Auch enthalten heisse Quellen, z. B. die auf Island (4), grössere Mengen Kieselsäure mit Hilfe von Schwefelalkalien oder kohlensauren Alkalien gelöst. — Ferner bildet sie einen in wechselnden Mengen auftretenden Bestandtheil der Pflanzenaschen; besonders reich daran sind die Gramineen, Equisetaceen, Diatomeen. Dagegen lassen sich siliciumorganische Verbindungen in den Pflanzen mit Sicherheit nicht nachweisen (5).

Einige Thierstoffe enthalten ebenfalls, wenn auch nur in Spuren, Kieselsäure. So wurde dieselbe in den Federn (6), im Blut der Vögel (7), in den Igelstacheln, den Haaren der Menschen und verschiedener Säugethiere gefunden (6).

Silicium kann in amorphem und in krystallinischem Zustande gewonnen werden. Ersteres stellte zuerst BERZELIUS (8), letzteres DEVILLE dar. DEVILLE glaubte, bei dem krystallisirten Silicium ein graphit- und ein diamantartiges unterscheiden zu müssen, weil dasselbe sowohl in Form von Blättchen als auch

1850, pag. 621. 4) BUNSEN, Ann. Pharm. 62, pag. 7 u. 25. 5) LADENBURG, Ber. d. D. chem. Ges. 5, pag. 568; Jahresb. 1872, pag. 795. 6) v. GORUP-BESANEZ, Ann. Pharm. 61, pag. 46. 7) W. HENNEBERG, Ann. Pharm. 61, pag. 261. 8) BERZELIUS, GILB. Ann. 36, pag. 89; POGG. Ann. 1, pag. 169; 2, pag. 210; Jahresb. 4, pag. 90. 9) H. ST.-CLAIRE DEVILLE, Ann. chim. phys. (3) 43, pag. 31; 49, pag. 62. 10) W. H. MILLER, Phil. Mag. (3) 31, pag. 397; Jahresb. 1866, pag. 191. 11) H. KOPP, Ann. Pharm. Suppl. 5, pag. 72. 12) WINKLER, Journ. f. pr. Chem. 91, pag. 198; Jahresb. 1864, pag. 208. 13) WÖHLER, Ann. Pharm. 104, pag. 107; Jahresb. 1857, pag. 159. 14) BERZELIUS, Lehrbuch, 3. Aufl. 1, pag. 327. 15) CARON, Ann. Chim. Phys. (3) 63, pag. 26; Jahresb. 1861, pag. 201. 16) H. DEVILLE u. CARON, Ann. Chim. Phys. (3) 67, pag. 435; Jahresb. 1863, pag. 201. 17) WÖHLER, Ann. Chem. Pharm. 97, pag. 261. 18) WÖHLER, Ann. Chem. Pharm. 102, pag. 382. 19) WÖHLER, Ann. Chem. Pharm. 127, pag. 257. 20) CL. WINKLER, Journ. f. pr. Chem. 91, pag. 194; Jahresb. 1864, pag. 208. 21) DEVILLE, Ann. Chim. Phys. (3) 49, pag. 66. 22) DEVILLE, Ann. Chim. Phys. (3) 49, pag. 62. 23) BEKETOFF, Bull. soc. chim. 1859, pag. 22. 24) L. TROOST u. P. HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 73, pag. 443; Bull. soc. chim. (2) 16, pag. 240. 25) ULLIK, Wiener Akad. Ber. 52 (2), pag. 115; Jahresb. 1865, pag. 186. 26) BERZELIUS, Ann. Chem. Pharm. 49, pag. 247. 27) DITTE, Bull. soc. chim. (2) 13, pag. 322. 28) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 70, pag. 185, 252. 29) FIZEAU, Compt. rend. 68, pag. 1125. 30) DESPRETZ, Compt. rend. 29, pag. 545. 31) DUMAS, Ann. Chim. Phys. (3) 55, pag. 183. 32) SCHIEHL, Ann. Chem. Pharm. 120, pag. 96. 33) PELOUZE, Compt. rend. 20, pag. 1047.

von Nadeln auftrat. In Folge weiterer Untersuchungen aber, namentlich nachdem in krystallographischer Beziehung constatirt war, dass die Blättchen sowohl wie die Nadeln aus aneinandergereihten Oktaëdern beständen (10), liess DEVILLE selbst jeden Unterschied fallen. Trotzdem fanden spätere Forscher noch einige Differenzen, so KOPP (11), welcher die specifische Wärme des graphitartigen, durch Schmelzen von Fluorkieselalkalimetallen mit Aluminium erhaltenen mit der des krystallisirten Siliciums, welches ebenso, doch mit Hilfe von Natriumzink dargestellt war, verglich und dabei zwei von einander etwas abweichende Werthe fand. Eine ähnliche Beobachtung machte WINKLER (12).

I. Amorphes Silicium.

Darstellung: 1. In einer kleinen Retorte wird wenig Chlorsilicium erhitzt und sein Dampf über in einer Kugelröhre befindliches, ebenfalls erhitztes Kalium geleitet. Letzteres verbrennt unter Feuererscheinung. Nach dem Erkalten verdrängt man den überschüssigen Chlorsiliciumdampf durch trockne Luft aus den Apparaten und wäscht so lange mit Wasser, bis dieses beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterlässt (14). Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$SiCl_4 + 4K = Si + 4KCl.$$

2. Ueber erhitztes Kalium leitet man Kieselfluorwasserstoffgas und erschöpft die so entstandene braune Masse zunächst mit kaltem, dann mit heissem Wasser. Der in Wasser unlösliche Rückstand ist amorphes Silicium, welches durch Kohlenstoff und Wasserstoff verunreinigt ist. Letzteren entfernt man dadurch, dass man die Masse in einem nur halb damit gefüllten und bedeckten Tiegel bis fast zum Glühen erhitzt. Nachher erhält man längere Zeit in voller Gluth, wodurch aller Kohlenstoff verbrennt. Die durch letztere Operation gebildete Kieselerde zieht man nach dem Erkalten mit wässriger Flusssäure aus; den Rückstand trocknet man (BERZELIUS).

3. Ueber 8—9 Thle. in einem schwerschmelzbaren Glas- oder besser Eisenrohr befindliches Kalium schichtet man 10 Thle. feingepulvertes, durch Erhitzen getrocknetes Fluorkieselkalium oder- natrium und mischt beide mit Hilfe eines Eisendrahtes, sobald beim Erwärmen das Kalium geschmolzen ist. Dann glüht man das Gemenge stark und wäscht die erkaltete braune Masse wiederholt mit grossen Mengen Wasser aus. (Bei Anwendung kleiner Mengen Wasser entsteht concentrirte Kalilauge, in welcher sich Silicium löst). Sobald das Waschwasser nicht mehr

34) DEVILLE, Ann. Chim. Phys. (3) 49, pag. 77. 35) C. A. WINKLER, Journ. f. pr. Chem. 91, pag. 196. 36) FRIEDEL u. CRAFTS, Ann. Chem. Pharm. 127, pag. 128. 37) FRIEDEL u. LADENBURG, Ann. Chim. Phys. (4) 23, pag. 430. 38) BUFF u. WÖHLER, Ann. Chem. Pharm. 103, pag. 218. 39) FRIEDEL, Compt. rend. 73, pag. 497. 40) MARTIUS, Ann. Chem. Pharm. 107, pag. 112. 41) WÖHLER, Ann. Chem. Pharm. 137, pag. 369. 42) FRIEDEL u. LADENBURG, Ann. Chem. Pharm. 143, pag. 123. 43) OGIER, Compt. rend. 88, pag. 236. 44) OGIER, Compt. rend. 89, pag. 1068. 45) A. MITSCHERLICH, POGG. Ann. 121, pag. 471. 46) SALET, Ann. Chim. Phys. (4) 28, pag. 5. 49) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Ann. Chim. Phys. (5) 7, pag 463. 48) FRIEDEL, Bull. soc. chim. (2) 16, pag. 244. 49) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Ann. Chim. Phys. (5) 7, pag. 459. 50) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 84, pag. 946. 51) FRIEDEL u. LADENBURG, Ann. Chem. Pharm. 203, pag. 254. 52) OERSTEDT, BERZ. Jahresb. 6, pag. 119. 53) DEVILLE, Ann. Chim. Phys. (3) 43, pag. 23. 54) R. WEBER, POGG. Ann. 112, pag. 619. 55) BERZELIUS, Jahresb. 4, pag. 91. 56) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Ann. Chim. Phys. (5) 7. pag. 476. 57) EBELMEN, Ann. Chim. Phys. (3) 16, pag. 129; Ann. Chim. Phys. 57, pag. 332. 58) KÖSTER, BERZEL. Jahresb. 6, pag. 120. 59) THORPE, Ber. d. D. chem. Ges. 9, pag. 509. 60) MENDELEJEFF, Compt. rend. 51, pag. 97. 61) O. HAAGEN, POGG. Ann. 131, pag. 122. 62) PIERRE, Jahresb. 1847/1848, pag. 63; DUMAS, Ann. Chim. Phys. (3) 55, pag. 183. 63) REGNAULT, Jahresb. 1863, pag. 70. 64) DUMAS, Ann. phys. chim. 33, pag. 368. 65) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Ann. Chim. Phys. (5) 9, pag. 70. 66) SÉRULLAS, Journ. chim. méd. 8, pag. 3. 67) BERTHELOT, Ann. Chim. Phys. (5) 15, pag. 185. 68) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Ann,

alkalisch reagirt, kocht man die Masse zur Entfernung unzersetzten Fluorkieselkaliums mit Wasser aus und reinigt das zurückbleibende Silicium wie bei 2 (BERZELIUS).

4. Ein Gemenge von Fluorkieselnatrium und geglühtem Kochsalz zu gleichen Theilen wird mit feinzerschnittenem Natrium zusammengethan, in einen bereits glühenden Thontiegel gegeben und dort schwach geglüht [WÖHLER (13)].

5. Eine bequeme Darstellungsweise hat neuerdings GATTERMANN angegeben:

10 Grm. Magnesiumpulver werden mit 40 Grm. gepulvertem und gut getrocknetem Sand innig vermischt und in ein nicht zu dünnwandiges Reagenzrohr von 2—3 Centim. Weite und ca. 15 Centim. Länge eingefüllt. Dieses wird in eine bewegliche Klammer eingespannt, seiner ganzen Länge nach in einer mässig starken Gebläseflamme vorgewärmt, dann an seinem unteren Theile mit der Stichflamme stark erhitzt. Es tritt sofort ungefähr auf eine Strecke von 2 Centim. Reduction unter Erglühen ein. Fährt man unter beständigem Drehen des Reagenzrohres mit dem Erhitzen von unten nach oben fort, so ist in wenigen Minuten die ganze Kieselsäure reducirt.

6. Grössere Mengen von Silicium erhält man auch beim Ueberleiten von Siliciumfluorid über erhitztes Magnesium (107).

II. Krystallinisches Silicium.

Darstellung: 15 Thle. Kieselfluorkalium, 20 Thle. granulirtes Zink, 4 Thle. fein zerschnittenes Natrium werden, vollständig trocken und mit einander vermengt, in einen bedeckten, zur lebhaften Rothgluth erhitzten Thontiegel gebracht. Nachdem die Reduction des Siliciums, die sich durch eine schwache Reaction bemerkbar macht, eingetreten ist, erhitzt man so schnell wie möglich, bis die Masse geschmolzen ist. Man vermeide aber, die Temperatur bis zum Siedepunkt des Zinks zu steigern, da damit grosse Verluste durch Herausschleudern der Schmelze verknüpft sind. Nach dem Erkalten und Zerschlagen des Tiegels gewinnt man einen Regulus, den man bis zum Schmelzpunkt des Zinks (nicht des Siliciums) erhitzt. Man giesst das geschmolzene Zink ab und gewinnt so einen Rückstand, der ausser Oxyden des Siliciums, Zink und je nach der Reinheit des letzteren noch Beimengungen von Blei und Eisen, in reichlicher Menge krystallisirtes Silicium enthält. Zur Reinigung des letzteren wird die ganze Masse nacheinander mit concentrirter Salzsäure, concentrirter, kochender Salpetersäure und Flusssäure erschöpft. — Um das so gewonnene Silicium zu schmelzen, stellt man einen Thontiegel in einen zweiten, giebt das Silicium, gemengt mit wenig Kieselfluorkalium, in den ersteren, bedeckt mit einer Schicht Glaspulver und erhitzt bis zum Schmelzpunkt des Gusseisens. Sobald alles Sili-

Chim. Phys. (5) 7, pag. 465. 69) FRIEDEL u. LADENBURG, Bull. soc. chim. (2) 12, pag. 92. 70) DAUBRÉE, Compt. rend. 39, pag. 135. 71) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Ann. Chim. Phys. (5) 7, pag. 476. 72) FRIEDEL u. LADENBURG, Ann. Chem. Pharm. 147, pag. 355. 73) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Bull. soc. chim. (2) 35, pag. 360. 74) BUFF u. WÖHLER, Compt. rend. 84, pag. 946. 75) FRIEDEL u. LADENBURG, Ann. Chem. Pharm. 143, pag. 118. 76) FRIEDEL, Bull. soc. chim. (2) 16, pag. 244; FRIEDEL u. LADENBURG, Ann. Chem. Pharm. 203, pag. 253. 77) SERULLAS, POGG. Ann. 24, pag. 341. 78) FRIEDEL u. LADENBURG, Ann. Chem. Pharm. 147, pag. 362. 79) BUFF u. WÖHLER, Ann. Chem. Pharm. 104, pag. 99. 80) MAHN, Jahresb. 1869, pag. 248. 81) FRIEDEL u. LADENBURG, Ann. Chem. Pharm. 145, pag. 179. 82) FRIEDEL u. LADENBURG, Ann. Chem. Pharm. 145, pag. 187. 83) FRIEDEL u. LADENBURG, Ann. Chem. Pharm. 203, pag. 247. 84) FRIEDEL, Ann. Chem. Pharm. 149, pag. 96. 85) BUFF u. WÖHLER, Ann. Chem. Pharm. 104, pag. 99. 86) FRIEDEL, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 2, pag. 60. 87) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Ann. Chim. Phys. (5) 7, pag. 464. 88) GAY-LUSSAC u. THÉNARD, Ann. Chim. Phys. 69, pag. 204. 89) FARADAY, Ann. Chem. Pharm. 56, pag. 154. 90) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 43, pag. 443. 91) SEGUIN, Compt. rend. 54, pag. 933. 92) KUHLMANN, Ann. Chim. Phys. 77, pag. 116. 93) SCHIFF u. BECHI, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 4, pag. 33. 94) W. KNOP, Jahresb. 1858, pag. 146. 95) STOLBA, DINGLER's Journ. 197, pag. 336. 96) TESSIÉ DU MOTHAY, Chem. Centralbl. 1868, pag. 432. 97) H. ROSE, POGG. Ann. 80, pag. 403. 98) KESSLER, Compt. rend. 90, pag. 1285. 99) LANDOLT, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 4, pag. 27. 100) STOLBA, Journ. f. pr. Chem. 90, pag. 193. 101) STOLBA, Journ. f.

cium geschmolzen, lässt man bis zur schwachen Gluth abkühlen, taucht so den Tiegel in Wasser, reinigt den Regulus mechanisch von der Schlacke und erschöpft ihn dann mit Flusssäure (15, 16).

2. Aluminium wird mit dem 20—40fachen Gewicht scharf getrockneten Kieselfluornatriums oder -Kaliums in einem hessischen Tiegel bis zum Schmelzpunkte des Silbers erhitzt und die Masse ½ Stunde im Fluss erhalten. Nach dem Erkalten befindet sich in dem Tiegel ein Regulus, der nach sorgfältiger Reinigung von der Schlacke eine spröde, grossblättrige, dunkeleisenschwarze Masse von Siliciumaluminium bildet. Dieselbe wird zerdrückt, mit concentrirter Salzsäure so lange erwärmt, als noch Wasserstoff entweicht, die salzsaure Lösung abgegossen und das Ungelöste zur Entfernung der Kieselsäure, die sich bei der Zersetzung des Siliciumaluminiums gebildet hat, mit Flusssäure gekocht. Das zurückbleibende Silicium wird mit Wasser gewaschen (17).

Es empfiehlt sich, den Regulus, vor der Behandlung mit Salzsäure, noch glühend in Wasser zu werfen. Man gewinnt so einen grossen Theil des Aluminiums, welches bei dieser Operation ausläuft, zurück. Dieses kann dann zur Neudarstellung von Silicium verwandt werden.

Wöhler hat die eben angeführte Methode noch dahin modificirt (18, 19).

3. 10 Thle. gepulverter Kryolith werden mit der Hälfte des Gewichts an Wasserglas oder gewöhnlichem Glase innig gemischt. Die eine Hälfte dieses Gemenges wird in einen hessischen Tiegel gegeben, 1 Thl. Aluminium darauf gelegt und mit der anderen Hälfte überschichtet ½ Stunde lebhafter Glühhitze ausgesetzt. Der so entstehende Regulus wird nach II, 1 behandelt.

4. Man mischt innig 10 Thle. Kryolithpulver und 6 Thle. feingemahlenen Quarz, überschichtet das Gemenge mit 2 Thln. Aluminium, bedeckt mit Kochsalz und erhitzt das Ganze im hessischen Tiegel ca. ¾ Stunden zur Hellrothgluth (20).

5. Durch Schmelzen von amorphem Silicium entsteht ebenfalls krystallisirtes Silicium. Reducirt man Chlorsilicium, indem man seinen Dampf über in Porcellanschiffchen befindliches, erhitztes Natrium leitet (21), und setzt dann den Inhalt des Schiffchens, sowie die Porcellantheile, welche durch Berührung mit dem Natrium ebenfalls reducirt worden sind, im Kohlentiegel heftiger Gluth aus, so gewinnt man Siliciumkrystalle. — Dieselben erhält man auch in Gestalt schöner, grosser Nadeln, wenn man statt des Natriums Aluminium anwendet (22).

6. Beim Durchleiten eines Dampf-Gemenges von Chlorsilicium-Wasserstoff über in einem glühenden Porcellanrohr befindliches Zink bedecken sich die Wände des Rohres mit glänzenden Siliciumkrystallen (23).

7. Die grob gepulverte Schmelze von 98 Thln. Kieselsäure, 27 Thln. Doppelspath und 21 Thln. kohlensaurem Kali wird mit so viel Natrium, als noch nicht zur Zersetzung der Hälfte erforderlich ist, in einem Glasrohr so lange zum Rothglühen erhitzt, bis alles Natrium verschwunden ist. Wird hierauf die Masse im Kohlentiegel über dem Gebläse anhaltend geglüht, so scheiden sich beim Erkalten stahlgraue Siliciumkugeln ab (Deville).

8. Ueber in einer zum Glühen erhitzten Porcellanröhre befindliches Silicium leitet man Siliciumfluorid- oder besser Siliciumchloridgas. An einigen Theilen der Röhre setzen sich schöne Krystallnadeln ab, die ihre Bildung der theilweisen Verflüchtigung des Siliciums verdanken. Troost und Hautefeuille (24) erhielten so in 1 Stunde 5 Grm. krystallisirtes Silicium. (Vergl. Siliciumhexachlorid.)

---

pr. Chem. 101, pag. 157. 102) Schiff, Berz. Jahresb. 1865, pag. 196. 103) H. N. Warren, Chem. News 57, pag. 54. 104) H. N. Warren, Chem. News 64, pag. 75. 105) Perrey, Compt. rend. 100, pag. 1220. 106) Gattermann, Ber. 22, pag. 186. 107) H. N. Warren, Chem. News 58, pag. 215. 108) Mermet, Bull. soc. chim. (2) 47, pag. 306. 109) Lothar Meyer, Ann. d. Chem. 270, pag. 238. 110) A. Faure, Compt. rend. 107, pag. 339. 111) H. N. Warren, Chem. News 60, pag. 158. 112) Besson, Compt. rend. 110, pag. 240. 113) Besson, Compt. rend. 110, pag. 80. 114) Besson, Compt. rend. 112, pag. 530. 115) J. E. Reynolds, Chem. Soc. Journ. 51, pag. 590. 116) Besson, Compt. rend. 212, pag. 788. 117) Besson, Compt. rend. 112, pag. 60. 118) Besson, Compt. rend. 112, pag. 1314. 119) Besson, Compt. rend. 1447—1449. 120) Besson, Compt. rend. 110, pag. 516. 121) Friedel u. Ladenburg, Ann. d. Chem. 145, pag. 187.

9. Auf elektrolytischem Wege. Man löst Kieselsäure in einem schmelzenden Gemenge gleicher Theile Fluornatrium und Fluorkalium und taucht in die Schmelze die Pole einer BUNSEN'schen Batterie von 4 Paaren. An der negativen Elektrode scheidet sich Silicium ab, welches sich, falls jene aus Platin besteht, mit diesem vereinigt. DEVILLE.

ULLIK behauptet, auf diese Weise nur amorphes Silicium erhalten zu haben (25).

H. N. WARREN (103) glaubt, eine besondere Modification von Silicium gefunden zu haben, als er letzteres nach folgender Methode darstellte:

Er tauchte kleine Stangen käuflichen Siliciumeisens, welche in Berührung mit dem positiven Pol zweier Eisenchloridelemente standen, in eine hinreichende Menge verdünnter Schwefelsäure, in der sich ein grosses, mit dem negativen Pol verbundenes Platinblech befand. Das Eisen löste sich im Verlauf einiger Stunden vollständig, und es blieb eine Gemenge von Graphith, Kieselsäure und amorphem Silicium zurück. Dieses glühte er im Kohlensäurestrome aus, um das Silicium leichter zu machen, ihm seine pyrophorischen Eigenschaften zu nehmen und einen Theil des Graphits fortzuschaffen.

Dieses Produkt erhitzte er in einer an beiden Enden zugeschraubten Röhre mit metallischem Zink 2 Stunden zur vollen Rothgluth und behandelte den Rohrinhalt nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure. Der Rückstand war krystallisirtes Silicium.

Um graphitartiges zu erhalten, schmolz er das amorphe Silicium mit Aluminium bei Weissgluth zusammen und entfernt letzteres aus der Schmelze durch Behandlung mit Salzsäure.

Wandte er als Krystallisationsmittel statt des Aluminiums allein eine Legirung desselben mit Silber an, so beobachtete er häufig das Auftreten kleiner Mengen eines rothen Pulvers, welches sich beim Verbrennen in Kieselsäure verwandelte. Aus diesem Grunde glaubte er eine von den bisherigen Modificationen des Siliciums verschiedene annehmen zu müssen.

Das eben beschriebene Verfahren eignet sich gut zur Darstellung des Siliciums.

Eigenschaften: Das amorphe Silicium ist ein braunes Pulver, glanzlos auch unter dem Polirstahl, stark schmutzend, an Glas sehr adhärirend; es ist schwerer als Vitriolöl, Nichtleiter der Elektricität, vor dem Löthrohr unschmelzbar.

Vor dem Glühen ist es an der Luft leicht entzündlich, verbrennt jedoch nur zu einem Drittel, da die gebildete Kieselsäure das übrige einhüllt. Selbst im Sauerstoffstrome, wo die Verbrennung eine sehr lebhafte ist, wird nur $\frac{2}{3}$ in Kieselsäure verwandelt. Hierbei tritt auch eine kleine, blaue, wasserbildende Flamme auf, herrührend von einer Verunreinigung durch Wasserstoffsilicium. Letzteres lässt sich nicht entfernen, selbst wenn man das amorphe Silicium im Vacuum bis fast zum Glühen erhitzt. — In der Kälte schon ist es in Flusssäure löslich. — ($Si + 4HFl = SiFl_4 + 2H_2$). — Wird von concentrirter Alkalilauge in der Wärme gelöst. — ($Si + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 2H_2$). — Verbindet sich bei gelinder Wärme mit Schwefel; verpufft beim Eintragen in schmelzenden Salpeter.

Nach dem Glühen — entweder im geschlossenen Gefäss oder bedeckten Platintiegel — ist das Silicium, etwas verunreinigt durch Kieselsäure, die man durch Flusssäure entfernen kann, ein dunkel-chokoladenbraunes Pulver, an der Luft oder im Sauerstoff vollständig unentzündlich, unlöslich in Flusssäure.

Mit Schwefel verbindet es sich nicht, löst sich nicht mehr in kochender Alkalilauge, wird von schmelzendem chlorsauren oder salpetersauren Kali nicht mehr angegriffen.

Mit Kali- oder Natronhydrat auf den Schmelzpunkt derselben erhitzt, verpufft das Silicium unter lebhafter Feuererscheinung und Entwicklung von Wasserstoff; mit Barythydrat und Kalkhydrat zeigt es Erglühen, im letzteren Falle nur schwach (26). In concentrirter wässriger Jodsäure auf 250° erhitzt, verbrennt es zu Kieselsäure, Jod wird frei (27).

Bei der Verbrennung des Siliciums werden pro Atom Si 219240 Wärmeeinheiten entwickelt (28).

Das specifische Gewicht des amorphen Siliciums ist nicht bekannt.

Beim Erhitzen unter Luftabschluss geht das amorphe Silicium über in das Krystallisirte Silicium. Bei diesem Uebergang wird Wärme frei und zwar pro Atom Si 8120 Wärmeeinheiten.

Das krystallisirte Silicium ähnelt in seinen Eigenschaften sehr dem amorphen Silicium nach dem Erhitzen. Selbst in der Weissgluth im Sauerstoffstrom erleidet es keine Veränderung. Wässrige Säuren greifen es nicht an, selbst Flusssäure nicht, dagegen wirkt ein Gemenge von Salpetersäure und Flusssäure lösend. Von Jodsäure wird es oxydirt, etwas langsamer als das amorphe nach dem Erhitzen. Von Alkalilauge mittlerer Concentration wird es schon in der Kälte angegriffen, in der Wärme unter Wasserstoffentwicklung gelöst. In schmelzendem Kalihydrat verändert es sich sehr langsam nach DEVILLE, sehr rasch nach WINKLER. Mit kohlensauren Alkalien erhitzt, verbrennt es unter Abscheidung von Kohle und Entwicklung von Kohlenoxyd. Schmelzendes Bleioxyd löst krystallisirtes Silicium unter Erglühen zu kieselsaurem Bleioxyd.

In Jod oder Chlor erhitzt, verbrennt das Silicium zu Jod- bezw. Chlorsilicium. Letzteres entsteht unter Feuererscheinung. Mit Schwefeldampf oder Stickstoff verbindet es sich unter gleichen Bedingungen.

Das krystallisirte Silicium kann entweder in Blättern oder Nadeln erhalten werden. Erstere sind undurchsichtig, metallglänzend, dem natürlichen Graphit sehr ähnlich, nur durch stärkeren Glanz und grauere Farbe ausgezeichnet. Sie bestehen aus Oktaëdern, in denen 2 parallele Flächen ausgebildet, 2 andere ihrer Kleinheit wegen nicht zu beobachten sind. Das specifische Gewicht ist bei 10° = 2·49 (WÖHLER), 2·194—2·197 (WINKLER). Sie ritzen Glas und reiben dasselbe in Pulverform matt, greifen Topas nicht an. Sie sind gute Elektricitätsleiter (DEVILLE).

Die nadelförmigen Siliciumkrystalle haben grauschwarze Farbe und Metallglanz. Sie bestehen ebenfalls aus Oktaëdern mit dem Winkel 109° 28'. Der lineare Ausdehnungscoëfficient des geschmolzenen Siliciums ist nach FIZEAU (29) für 40° = 0·00000763, der bei einer Temperaturerhöhung von 1° erfolgende mittlere Zuwachs des Ausdehnungscoëfficienten 1·69 und die Verlängerung der Längeneinheit von 0° bis 100° = 0·000780. Die specifische Wärme des Siliciums ist analog der des Bors und Kohlenstoffs sehr von der Temperatur abhängig. Erst bei einer sehr hohen Temperatur wird dieselbe constant (WEBER) und ist dann bei 232° = 0·203; das Silicium entspricht also dem DULONG-PETIT'schen Gesetz. Schmelzbar ist das Silicium mit Hilfe einer aus 600 BUNSEN'schen Elementen bestehenden Batterie (30). Der Schmelzpunkt liegt zwischen dem des Gusseisens und dem des Stahls. Geschmolzenes Silicium lässt sich in Formen giessen, ohne sich merklich zu oxydiren.

Für die Verflüchtbarkeit des Siliciums spricht die Beobachtung PERCY's (105), dass sich beim Ueberleiten von Siliciumchloriddämpfen über Aluminium bei 400° eine amorphe Substanz verflüchtigt, welche entweder als zartes Pulver oder als Metallspiegel auftritt und aus Silicium mit viel Eisen und wenig Aluminium besteht.

Das Silicium in der dem Graphit entsprechenden Modification erleidet für sich selbst bei hohen Temperaturen keine Oxydation, dagegen zeigt es gemischt mit Metalloxyden stark reducirende Wirkung (104).

Bleioxyd mit Silicium auf dunkle Rothgluth erhitzt, wird plötzlich reducirt; bei Gegenwart von überschüssigem Silicium bildet sich Siliciumblei.

Ein Gemenge von Silberoxyd und Silicium in einen rothglühenden Tiegel geworfen, wird unter glänzender Feuererscheinung zu einer halbflüssigen Verbindung, welche etwa 40% Silicium enthält.

Erhitzt man eine Mischung gleicher Theile fein vertheilten Siliciums, Aluminiums und Bleioxyd, so findet eine furchtbare Explosion statt. — Eine kleine Menge dieser Mischung auf einem Chamottestein vor dem Löthrohre einer hohen Temperatur ausgesetzt, schmilzt sehr rasch und explodirt mit betäubendem Knalle unter Bildung einer grossen Rauchwolke, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen.

Das Spectrum des Siliciums, ein Linienspectrum, erhielt A. MITSCHERLICH (45) mit Hilfe des elektrischen Funkens in Fluorsiliciumgas. SALET fand ein Bandenspektrum, dessen Linien nicht mit den Siliciumlinien übereinstimmten, als er Haloïdverbindungen des Siliciums in die mit Luft angeblasene Wasserstoffflamme brachte (46)

Das Atomgewicht des Siliciums wurde zu 27·9 (31), 28·1 (32), 29·6—30·4 (33), 28·4—28·5 (BERZELIUS), 30·4 (34), 28·9—29·4 (35) gefunden Am meisten Wahrscheinlichkeit hat die Zahl 28, die sich auf die Versuche von DUMAS und SCHIEHL stützt.

Die Vierwerthigkeit des Siliciums wurde hauptsächlich durch die Dampfdichte der Siliciumhalogen- und organischen Verbindungen (36), sowie die Analogie und in einem Falle den Isomorphismus der Silicium- und Kohlenstoffverbindungen (37) bewiesen.

Silicium und Wasserstoff.

Eine direkte Vereinigung beider Elemente ist bis jetzt nicht beobachtet, selbst nicht unter dem Einfluss des elektrischen Flammenbogens (39).

Siliciumwasserstoff, SiH_4. BUFF und WÖHLER (38) machten die Beobachtung, dass, als sie siliciumhaltiges Aluminium als positiven Pol einer galvanischen Kette in wässrige Chlornatriumlösung tauchten, ein Gas auftrat, das sich an der Luft von selbst entzündete. Es war dies ein Gemenge von Wasserstoff und Siliciumwasserstoff, wie es später in den gasförmigen Produkten der Behandlung vieler siliciumhaltigen Metalle mit verdünnter Salzsäure auch von anderen Forschern gefunden wurde. Nur war oft der Gehalt an Siliciumwasserstoff so gering, dass eine Selbstentzündung an der Luft nicht erfolgte. Schliesslich fand MARTIUS (40), dass aus den Abfällen von der Bereitung des Magnesiums nach DEVILLE's Verfahren durch Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure sich reichliche Mengen von Siliciumwasserstoff entwickelten, und arbeitete mit WÖHLER folgendes Verfahren aus:

40 Grm. geschmolzenes Chlormagnesium, 35 Grm. [auch weniger (41)] scharf getrocknetes Kieselfluornatrium und 10 Grm. geschmolzenes Kochsalz werden in einer heissen Reibschale fein zerrieben und gut gemengt, darauf in ein gut verschliessbares erwärmtes Stöpselglas gethan und mit 20 Grm. in kleinste Stücke rasch zerschnittenen Natriums durchgeschüttelt. Dieses Gemenge wird in einen vorher zur vollen Gluth erhitzten hessischen Tiegel geworfen, worauf man die Temperatur noch steigen lässt. Es tritt bald eine Reaction ein, die an einem prasselnden Geräusch erkennbar ist. Sobald diese vorüber und sich keine Natriumflamme mehr zeigt, lässt man den Tiegel erkalten und zerschlägt ihn

Man gewinnt so eine geschmolzene, grauschwarze Masse, die mit metallglänzenden, dunkel eisenschwarzen Blättern und Kugeln erfüllt ist und die, grob gepulvert, zur Entwicklung von Siliciumwasserstoff benutzt werden kann.

Anstatt des Fluorkieselnatriums kann man auch ein Gemenge von Kryolith und Wasserglas, statt des Chlormagnesiums Chlormagnesium-Natrium verwenden. Letzteres erhält man durch Auflösen von *Magnesia alba* in Salzsäure, Zumischen von 1 Thl. Kochsalz, Abdampfen, Austrocknen und Schmelzen.

Zur Entwicklung des Gases giebt man das grobgepulverte Siliciummagnesium in eine kleine, zweihalsige Flasche, deren eine Oeffnung ein bis an den Boden reichendes Trichterrohr enthält, während die andere mit einem möglichst kurzen, aber weiten Abzugsrohr versehen ist Man füllt die Flasche ganz mit Wasser, taucht sie in eine pneumatische Wanne so, dass auch das Abflussrohr mit Wasser angefüllt ist, und stülpt über die Mündung des letzteren einen ebenfalls vollen Cylinder. Nun giesst man durch das Trichterrohr bei Vermeidung des Mitreissens von Luftblasen nach und nach concentrirte Salzsäure, wodurch die Gasentwicklung mit grosser Heftigkeit beginnt. Zum Trocknen des Gases leitet man es durch ein Chlorcalciumrohr und fängt es über Quecksilber auf.

Es empfiehlt sich, die ganze Operation mit und in ausgekochtem Wasser vorzunehmen, da das Gas über lufthaltigem nebelig wird und seine Selbstentzündlichkeit verliert.

Das auf diese Weise dargestellte Gas ist ein Gemenge von Wasserstoff und Siliciumwasserstoff. Es entzündet sich an der Luft unter heftiger Explosion und weisser Flammenerscheinung. Das Verbrennungsprodukt, die Kieselsäure, bildet dabei ringförmige Nebel, wie sie der Phosphorwasserstoff unter gleichen Bedingungen zeigt.

Eine bequemere Methode zur Darstellung des Siliciummagnesiums, bezw. Siliciumwasserstoffs hat GATTERMANN gegeben (106).

Fein gepulverter und getrockneter Quarzsand mit Magnesiumpulver, in Verhältnissen gemengt, wie es die Gleichung

$$SiO_2 + 4Mg = SiMg_2 + 2MgO$$

verlangt, werden erhitzt. Es tritt Reduction der Kieselsäure unter intensiver Lichterscheinung ein und man erhält ein bläuliches, halb geschmolzenes Reactionsprodukt, welches alle Reactionen des Siliciummagnesiums zeigt. Trägt man dasselbe in concentrirte Salzsäure ein, so entwickelt sich sofort Siliciumwasserstoff, der sich an der Luft unter schwacher Explosion entzündet.

H. N. WARREN übergiesst das Produkt, welches er durch Ueberleiten von Siliciumfluorid über erhitztes Magnesium erhält und das aus einem Gemenge von amorphem Silicium, Magnesiumfluorid und Siliciummagnesium besteht, mit concentrirten Säuren, wodurch er selbztentzündlichen Siliciumwasserstoff erhält (107).

MERMET (108) schlägt folgendes Verfahren vor, das sich namentlich für Vorlesungszwecke eignet:

Man schmilzt ein 4—5 Millim. weitesGlasrohr an einem Ende zu, giebt in dasselbe ein mehrfach zusammengefaltetes, ungefähr 2 Centim. langes Stück Magnesiumband und erhitzt in der Bunsenflamme. Das Magnesium reducirt die Kieselsäure des Glases, es bildet sich Siliciummagnesium, welches den unteren Theil des Rohres mit einem schwarzen Ueberzuge von etwa 1 Centim. Höhe bedeckt. Man lässt das Rohr so weit abkühlen, dass es noch warm anzufühlen ist und giesst einige Tropfen Salzsäure hinein. Es entwickeln sich

Gasblasen, die an die Luft gelangt, unter eigenthümlichem Geräusch verbrennen, indem sich Kieselsäure an den Rand der Röhre absetzt und Wolken derselben sich verbreiten.

Die Eigenschaften des Siliciumwasserstoffs konnten erst näher studirt werden, als es FRIEDEL und LADENBURG (42) 1867 gelang, denselben chemisch rein darzustellen. Sie brachten die Verbindung $SiH(OC_2H_5)_3$ (s. u.) mit Natrium zusammen. Dieselbe zerfiel dabei in normalen Kieselsäureäther, $Si(OC_2H_5)_4$, und Siliciumwasserstoff:

$$4SiH(OC_2H_5)_3 = SiH_4 + 3Si(OC_2H_5)_4.$$

Der Siliciumwasserstoff ist ein farbloses Gas, welches bei $-11°$ und einem Druck von 50 Atm., bei $-7°$ und 70 Atm., bei $-1°$ und 100 Atm. flüssig wird (43). (Bei 0° lässt er sich durch 150—200 Atm., bei 10° durch 300 Atm. Druck nicht condensiren.) In reinem Zustande ist das Gas bei gewöhnlichem Druck und mittlerer Temperatur nicht selbstentzündlich, es genügt aber eine geringe Temperaturerhöhung oder Erniedrigung des Druckes an der Luft, um Selbstentzündlichkeit herbeizuführen.

Lässt man Siliciumwasserstoffgas über Quecksilber gegen eine heisse Messer klinge strömen, so entzünden sich die Gasblasen und theilen bei der Verbrennung dem Quecksilber so viel Wärme mit, dass dieses auch die nachfolgenden Blasen zum Entflammen bringt. Auch im Eudiometerrohr entzündet sich der Siliciumwasserstoff bei Luftzutritt, wenn die Druckverminderung 100—150 Millim. beträgt (FRIEDEL und LADENBURG).

Dem Einflusse des Inductionsstromes ausgesetzt, vergrössert sich das Volum des Gases von 100 auf 121—129 Volum: es entstehen siliciumfreier Wasserstoff und ein gelber Absatz, welcher auf 100 At. Si 142—158 At. H enthält, was annähernd der Formel H_3Si_2 entspricht. Dieser Körper entzündet sich durch Stoss gelinde an der Luft, erwärmt verbrennt er unter Funkensprühen, im Wasserstoff oder Stickstoff erhitzt entwickelt er selbstentzündlichen Siliciumwasserstoft oder zerlegt sich, wenn die Temperatur gesteigert wird, in Wasserstoff und Silicium. Lässt man den elektrischen Strom auf ein Gemenge gleicher Theile Siliciumwasserstoff und Stickstoff einwirken, so bildet sich etwas Ammoniak und die gelbe Substanz bindet Stickstoff, der beim Schmelzen mit Kalihydrat als Ammoniak entweicht.

Der Siliciumwasserstoff wird oberhalb 400° (44) vollständig zersetzt. Kalilauge wirkt schon in der Kälte zersetzend nach der Gleichung $SiH_4 + 2KOH + H_2O = K_2O_3Si + 8H$ (FRIEDEL und LADENBURG). Es entsteht dabei das 4fache Volum an Wasserstoffgas. Durch ein enges, glühendes Rohr geleitet, dissociirt der Siliciumwasserstoff und die Wände des Rohres beschlagen sich mit einem dunkelbraunen, undurchsichtigen Spiegel von amorphem Silicium.

Der Siliciumwasserstoff ist in Wasser nicht löslich. Mit Chlorgas zusammengebracht, entzündet er sich unter lebhafter Explosion. Stickstoff, Stickoxyd, Ammoniak, wässrige Schwefelsäure oder Salzsäure wirken auf ihn nicht ein.

In den Lösungen einiger Metallsalze bringt er Fällungen hervor. Aus Silberlösung fällt ein Gemenge von Silicium und metallischem Silber, aus Palladiumlösung freies Palladium, aus schwefelsaurem Kupfer Siliciumkupfer, dem vielleicht Siliciumoxyd beigemengt ist. Auf essigsaures Blei und Platinchlorid ist das Gas ohne Einwirkung.

Das specifische Gewicht des Siliciumwasserstoffs ist = 1·1081.

Silicium und die Halogene.

Siliciumchlorür, $SiCl_2$ (?) ist rein noch nicht dargestellt, da es von beigemengten Oxychloriden nicht ganz zu trennen ist. Es entsteht neben Siliciumhexachlorid bei der Einwirkung von Silicium auf Siliciumtetrachlorid.

Flüssigkeit, deren Dampf unter Rothgluth sich an der Luft entzündet. Eiswasser erzeugt ein Oxydhydrat, welches gegen Permanganat, Chromsäure, selenige Säure, Goldchlorid stark reducirende Wirkung besitzt. Starken Säuren gegenüber scheint es als Basis zu wirken (47).

Siliciumhexachlorid, Si_2Cl_6.

Darstellung: 1. Durch Erhitzen von Siliciumhexajodid (s. d.) mit Quecksilberchlorid:

$$Si_2J_6 + 3HgCl_2 = Si_2Cl_6 + 3HgJ_2.$$

Das zwischen 144 und 148° siedende Produkt reinigt man durch fractionirte Destillation über Quecksilberchlorid von Jod [FRIEDEL und LADENBURG (121)].

2. Ueber in einem Porcellanrohr im Schmelzen erhaltenes Silicium leitet man den Dampf des Siliciumtetrachlorids:

$$Si + 3SiCl_4 = 2Si_2Cl_6.$$

Die Reactionsprodukte kühlt man rasch ab und reinigt sie durch öftere fractionirte Destillation von unverändertem Tetrachlorid, Siliciumchlorür und Oxychloriden [TROOST und HAUTEFEUILLE (49)].

Farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·58 bei 0°. Stark abgekühlt erstarrt dieselbe bei — 14° zu grossblättrigen Krystallen, die bei 1° schmelzen (FRIEDEL). Das Siliciumhexachlorid siedet zwischen 146 und 148°. Die Dampfdichte ist bei 239·4° = 9·7 (berechnet 9·29). An der Luft erhitzt entzündet sich der Dampf von selbst. Im Einschlussrohr einer hohen Temperatur ausgesetzt, beginnt bei 350° eine sehr langsame Zersetzung. Abscheidung von Silicium wird erst wahrnehmbar, wenn man das Rohr 24 Stunden auf diese Temperatur erhitzt hat. Bei 800° ist die Zersetzung nahezu vollständig im Sinne der Gleichung:

$$2Si_2Cl_6 = 3SiCl_4 + Si.$$

Erhitzt man aber rasch über 1000°, so sinkt die Tension der Dissociation. Das Siliciumhexachlorid ist also unter 350° und über 1000° beständig, innerhalb dieser Temperaturen nicht. So auch erklären TROOST und HAUTEFEUILLE die scheinbare Verflüchtigung des Siliciums in Chlorsiliciumdampf. [Vergl. pag. (50)].

Das Siliciumhexachlorid raucht an der Luft. Durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur wird es zersetzt, es bilden sich Produkte, die in der sauren Flüssigkeit gelöst bleiben und durch Ammoniak unter Wasserstoffentbindung gefällt werden. In Berührung mit Wasser von 0° entsteht Siliciumoxalsäurehydrat (FRIEDEL und LADENBURG) von der Zusammensetzung $Si_2H_2O_4 = Si_2O_2(OH)_2$. Als Zwischenprodukt bei dieser Reaction tritt wahrscheinlich der Körper $Si_2(OH)_6$ auf, so dass der Hergang folgender ist:

$$Si_2Cl_6 + 6H_2O = Si_2(OH)_6 + 6HCl$$
$$Si_2(OH)_6 = Si_2O_2(OH)_2 + 2H_2O.$$

Kalihydrat wirkt auf Siliciumhexachlorid unter Bildung von Kieselsäure und Entbindung einer der Formel Si_2Cl_6 entsprechenden Menge Wasserstoff ein [FRIEDEL und LADENBURG (51)].

Mit Ammoniak verbindet sich das Hexachlorid zu einer festen, weissen Substanz von der Formel $Si_2Cl_6 \cdot 5NH_3$, welche erst oberhalb 100° Gas abgiebt und sich mit Wasser langsam zersetzt (120).

Phosphorwasserstoff wird selbst bei —10° zu festem Phosphorwasserstoff reducirt (120).

Siliciumtetrachlorid, $SiCl_4$, Chlorsilicium, Siliciumchlorid. Leitet man trockenes Chlor (52) bei Glühhitze, oder Chlorwasserstoffgas (53) bei noch höherer Temperatur über ein Gemenge von Kieselsäure und Kohle, so entsteht Chlorsilicium und Kohlenoxyd. Nach WEBER (54) ist Kohle dazu nicht erforderlich, wenn die Temperatur hoch genug gehalten wird.

Wasserstoffhaltiges Silicium verbrennt beim Erhitzen im Chlorgas bei Abwesenheit von Luft zu Chlorsilicium (55). Ebenso beginnt krystallisirtes Silicium, zur schwachen Gluth erhitzt, im Chlor zu glimmen und verbrennt ohne Rückstand zu Chlorsilicium (WÖHLER).

Ein bequemeres Verfahren hat GATTERMANN (106) angegeben:

Man stellt sich zunächst ein Rohprodukt von Silicium aus Sand und Magnesium nach der von demselben Autor herrührenden, pag. 730 beschriebenen Methode dar und beschickt mit diesem ein 2 Centim. weites Rohr derart, dass der über der Füllung liegende Kanal 1 Centim. hoch ist. Das Rohr ist an dem einen Ende rechtwinklig umgebogen und mündet in eine PELIGOT'sche Röhre, die in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz steht. Während man nun einen Strom trockenen Chlors durch das Rohr leitet, erhitzt man letzteres, welches im Verbrennungsofen auf einer eisernen Rinne liegt, so, dass die Flammenspitzen eben die Rinne berühren.

Die Ausbeute hängt wesentlich von der Temperatur ab. Lässt man diese höher als angegeben steigen, so tritt eine lebhafte Reaction ein, indem das Silicium ins Glühen geräth. Es bildet sich dann Chlormagnesium und Sauerstoff, welch' letzterer das Silicium unter Lichterscheinung zu Kieselsäure oxydirt.

Die Ausbeute nach diesem Verfahren beträgt aus 100 Grm. Magnesium 300 Grm. reines Chlorsilicium.

A. FAURE (110) bringt in einem Gasofen, in welchem die Flammen das zu erhitzende Material von oben nach unten durchströmen, letzteres auf die geeignete Temperatur, dreht dann das Gas ab und leitet von unten nach oben eine Mischung von Salzsäuregas und Naphtalindampf.

H. N. WARREN (111) schlägt vor, Siliciumeisen mit 15% Silicium in der Wärme mit Chlor zu behandeln. Es bildet sich Eisenchlorid und Chlorsilicium, welche wegen ihrer verschieden schweren Flüchtigkeit nicht zu trennen sind.

Erhitzt man Kieselsäure zur Halbrothgluth, während man Dämpfe von Borchlorid darüber leitet, erhält man ebenfalls Chlorsilicium:

$$4BoCl_3 + 3SiO_2 = 3SiCl_4 + 2B_2O_3 \quad (56).$$

Zur Darstellung bedient man sich folgenden Verfahrens: Amorphe Kieselsäure, wie sie aus der Zersetzung kieselsaurer Alkalien erhalten wird, wird mit dem gleichen Gewicht Kienruss innig gemengt und mit Oel zu einem Teige angerührt. Aus diesem bildet man nussgrosse Kugeln, bettet sie in Kohlepulver ein und glüht sie gut aus.

Nach dem Erkalten beschickt man mit ihnen ein Porcellanrohr ab (Fig. 305), welches in einem gut ziehenden Ofen liegt. Durch dasselbe leitet man aus dem Kolben *A* Chlor, welch' letzteres durch concentrirte Schwefelsäure in *c* und Chlorcalcium in *d* getrocknet wird. Das Durchleiten muss so regulirt werden, dass der ganze Apparat mit Chlor schon gefüllt ist, sobald der Inhalt der Porcellanröhre die zur Zersetzung erforderliche Temperatur hat.

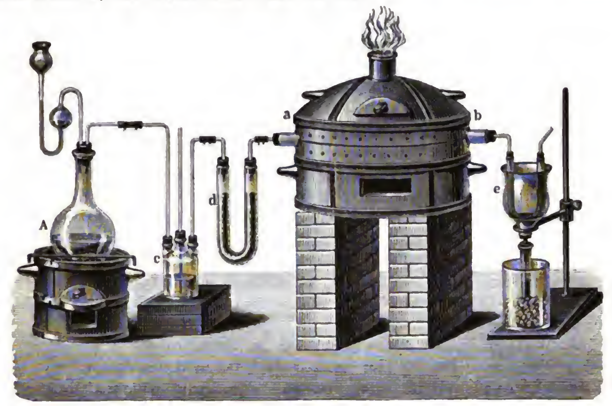
In der U-förmigen Röhre *e* wird das Chlorsilicium verdichtet und fliesst in ein Fläschchen, das in einer Kältemischung steht.

Sollen grössere Mengen Chlorsilicium dargestellt werden, so ersetzt man das Porcellanrohr durch eine tubulirte, irdene Retorte, in deren Tubulus ein bis auf den Boden reichendes Porcellanrohr zum Zuleiten des Chlors eingekittet ist.

Um das so erhaltene Siliciumchlorid von beigemengtem Chlorgas zu befreien, schüttelt man es in einer trocknen Flasche mit Quecksilber, dem wenig Kalium beigemischt ist, und rektificirt.

$$SiO_2 + 2Cl + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO.$$

Lothar Meyer (109) zieht bei der Darstellung fein gepulverte Holzkohle dem Kienruss, und Stärkekleister dem Oel vor.



(Ch. 305.)

Das Siliciumtetrachlorid ist eine farblose, wasserhelle, sehr bewegliche Flüssigkeit; sein specifisches Gewicht beträgt 1·5 (58), 1·515 (59), 1·5237 bei 0°, 1·50068 bei 11°, 1·4928 bei 15°, 1·1929 bei 99·9° (60). Der Siedepunkt liegt bei 58° unter 756 Millim. Druck (61), 59° unter 760 Millim. (62), 56·8° unter 760 Millim. (63).

Setzt man das Volumen des Chlorsiliciums bei 0° = 1, so ist es bei t°

$$V = 1 + 0{\cdot}0012941\,t + 0{\cdot}00000075674\,t^2 + 0{\cdot}00000000040864\,t^3.$$

Die Spannkraft des Dampfes beträgt nach Regnault

bei — 20°	. . .	26·49 Millim. Quecksilber
„ — 10°	. . .	46·46 „ „
„ 0°	. . .	78·02 „ „
„ + 10	. . .	125·90 „ „
„ + 20	. . .	195·86 „ „
„ + 30	. . .	294·49 „ „
„ + 40	. . .	429·08 „ „
„ + 50	. . .	607·46 „ „
„ + 60	. . .	837·23 „ „

In der Spannkraftsformel $\log F = a + b\,\alpha^t + c\,\beta^t$ sind die Constanten:

$a = 4{\cdot}5959425$

$b = -3{\cdot}3287708$

$c = 0$

$d = 0{\cdot}9965260 - 1;\ t = T + 26.$

Die Dampfdichte des Siliciumtetrachlorids fand Dumas zu 5·939, gegen die Theorie 5·868 (64). Dasselbe wird bei — 20° noch nicht fest (66).

Besitzt erstickenden, cyanähnlichen Geruch; röthet Lackmus.

Die specifische Wärme des Dampfes ist nach REGNAULT für gleiches Gewicht = 0·1322, für gleiches Volumen = 0·7778. Die Bildungswärme des Chlorsiliciums ist = 157640 Wärmeeinheiten pro Molekül (65).

Das Siliciumchlorid zersetzt sich mit Wasser zu Kieselsäure und Salzsäure:

$$SiCl_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4HCl.$$

Dabei werden pro Mol. $SiCl_4$ 91·640 Wärmeeinheiten entwickelt (1 Thl. $SiCl_4$ + 140 Thle. H_2O).

Ein Gemenge von Chlorsiliciumdampf und trockner Luft durch ein zur Weissgluth erhitztes Rohr geleitet, bildet Chlor und Siliciumoxychlorid,

$2SiCl_4 + O = Si_2OCl_6 + 2Cl$. (FRIEDEL und LADENBURG).

Nach BERTHELOT (67) entsteht bei dieser Operation auch Kieselsäure, Das Oxychlorid Si_2OCl_6 erhält man auch, wenn man Chlorsiliciumdampf durch ein weissglühendes leeres oder mit Feldspathstücken gefülltes Porcellanrohr führt. Letzteres wird dabei wie sein Inhalt stark angegriffen:

$2SiCl_4 + K_2SiO_3 = 2KCl + SiO_2 + Si_2OCl_6$. (FRIEDEL u. LADENBURG).

Unter dem Einflusse eines Inductionsfunkenstromes bildet ein Gemenge von Chlorsilicium und Sauerstoff Siliciumoxychloride, die sich nach Entfernung des frei auftretenden Chlors durch Quecksilber sammeln und fractioniren lassen (68).

Durch Wasserstoff wird bei Glühhitze eine geringe Menge Siliciumchloroform gebildet (69).

Mit Wasser zersetzt sich Chlorsilicium zu Salzsäure und Kieselsäure. In gleicher Weise wirkt feuchte Luft, so dass dasselbe an dieser raucht.

Schwefelwasserstoff wirkt erst ein, wenn man ihn mit Chlorsiliciumdampf gemengt durch ein glühendes Rohr leitet. Das Produkt ist Siliciumhydrosulfid (s. u.) (PIERRE). (FRIEDEL und LADENBURG).

Durch Schwefelsäure wird das Chlorsilicium in Kieselsäure und Salzsäure zersetzt.

Ammoniak geht mit Chlorsilicium eine Verbindung von der Formel $SiCl_4 \cdot 6NH_3$ ein. Dieselbe bildet eine farblose, amorphe Masse, die sich mit Wasser zersetzt (PERSOZ, BESSON). Nach GATTERMANN entsteht aus diesen beiden Componenten ein Körper von der Formel

$$Si\begin{matrix}=NH\\=NH\end{matrix} \quad \text{oder} \quad Si\begin{matrix}\equiv N\\-NH_2\end{matrix},$$

der eine schneeweisse, unschmelzbare Masse bildet.

Phosphorwasserstoff wirkt auf Chlorsilicium bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, bei starker Abkühlung dagegen, bei — 50°, werden mehr als 40 Volum des Gases absorbirt. Es entsteht eine Lösung, welche noch nicht bei — 60° erstarrt (112). Presst man dagegen beide Componenten im CAILETET'schen Rohre zusammen und vermindert dann den Druck, dann erscheinen bei + 10° unter 20 Atm. an den Wandungen farblose Krystalle, welche bei + 10° unter 15 Atm. verschwinden. Die krystallinische Verbindung entsteht ferner nur durch Abkühlen auf — 35° aus dem Dampf des Chlorids und nie in Berührung mit den flüssigen Antheilen desselben (BESSON).

Werden Natrium, Zink, Silber im Chlorsiliciumdampfe zur Rothgluth erhitzt, so giebt letzterer alles Chlor an die Metalle ab, ohne dass Siliciumhexachlorid gebildet wird (FRIEDEL und LADENBURG). — Kalium verbrennt unter gleichen Bedingungen theils zu Chlorkalium, theils vereinigt es sich mit dem nebenher entstehenden Silicium zu Siliciumkalium. Kalk, Magnesia, Thonerde, Beryllerde bilden, ebenso behandelt, Quarzkrystalle und Silicate (70), Zirkonerde

wird zu amorpher kieselsaurer Zirkonerde neben Chlorzirkon — Titansäure verändert sich nicht (71). — Geschmolzenes Natronwasserglas scheidet Chlornatrium und auch kieselsaures Natron aus. Bleioxyd verbrennt unter Feuererscheinung zu Chlorblei und kieselsaurem Bleioxyd (FRIEDEL und LADENBURG).

Siliciumoxychlorid, Si_2OCl_6 (Siliciumperchlormethyläther).

Darstellung: 1) Chlorsiliciumdampf wird durch eine leere oder mit Feldspathstücken gefüllte Porcellanröhre, die auf den Schmelzpunkt des Feldspaths erhitzt ist, geleitet. Mit dem unter 70° siedenden Theile des Reactionsproduktes wird diese Operation immer wiederholt. Die schliesslich resultirende Flüssigkeit scheidet das Oxychlorid bei der fraktionirten Destillation zwischen 136 und 139° aus [FRIEDEL und LADENBURG (72)].

Farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 137—138°. Dampfdichte gefunden: 10·05, berechnet 9·86. Raucht an der Luft, weil diese, ebenso wie Wasser, in Salzsäuregas und Kieselsäure zersetzen. Mit Chloroform, Chlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Chlorsilicium, Aether in jedem Verhältniss mischbar. — Alkohol bildet Disiliciumsäure-Hexäthyläther, $Si_2O_7(C_2H_5)_6$, Zinkäthyl bei 180° Siliciumäthyl, $Si(C_2H_5)_4$, und Siliciumtriäthyloxyd $Si_2O(C_2H_5)_6$ (FRIEDEL und LADENBURG.)

Nach TROOST und HAUTEFEUILLE (73) entsteht das Siliciumoxychlorid, mit anderen Oxychloriden gemengt, wenn man ein Gemisch von Chlorsilicium und Sauerstoff durch ein rothglühendes Rohr leitet oder besser, wenn man krystallisirtes Silicium dem Strome eines schwach erwärmten Gemisches von 1 Vol. Chlor und $\frac{1}{3}$—$\frac{1}{5}$ Vol. Sauerstoff aussetzt, wobei man aber die Temperatur nicht über 800° steigen lassen darf. — Ausser dem schon erwähnten haben TROOST und HAUTEFEUILLE noch folgende Oxychloride aus dem so gewonnenen Gemenge isolirt:

$Si_4O_3Cl_{10}$, flüssig, Siedep. 152—154°.
$Si_4O_4Cl_8$, Siedep. 198—202°.
$Si_2O_3Cl_2$, ölig, Siedep. über 400°.
$Si_4O_7Cl_2$, fest Schmp. über 400°.

Siliciumchloroform, $SiHCl_3$ (Siliciumchlorür-Chlorwasserstoff von BUFF und WÖHLER).

Wurde von BUFF und WÖHLER entdeckt, aber mit einer falschen Formel, $Si_3Cl_{10}H_4$, belegt, die von FRIEDEL und LADENBURG richtiggestellt wurde.

Darstellung: Man leitet trocknes Chlorwasserstoffgas über erhitztes Silicium. Die Temperatur darf nicht bis zum Glühen des letzteren gesteigert werden, da sonst zuviel Tetrachlorid entsteht. Das in einer Kältemischung aufgefangene Produkt wird der fractionirten Destillation unterworfen, wobei das Siliciumchloroform zwischen 35° und 37° übergeht (75).

Aus Siliciummagnesium (106) stellt man das Siliciumchloroform in bequemer Weise und mit guter Ausbeute auf folgende Art dar:

Das nach pag. 730 gewonnene Rohprodukt befreit man zunächst von Magnesia, indem man es fein zerreibt, in kleinen Portionen in verdünnte Salzsäure (1:2) einträgt, mehrere Stunden mit dieser unter öfterem Umrühren in Berührung lässt, filtrirt und mit Wasser bis zur Neutralität wäscht. Das gut getrocknete Produkt wird dann in derselben Weise wie bei der entsprechenden Darstellung des Siliciumtetrachlorids in eine Röhre gefüllt, die mit einer in einer Kältemischung stehenden Vorlage verbunden ist, und der letzte Rest von Feuchtigkeit durch Erwärmen im Wasserstoffstrom ausgetrieben. Dann leitet man unter angemessenem Erhitzen (cf. die entsprechende Darstellung von Siliciumtetrachlorid) trockenes Salzsäuregas hindurch und fractionirt das Destillat, ein Gemisch von Siliciumchloroform und Siliciumtetrachlorid.

Man erhält so nach zweimaliger Destillation reines Siliciumchloroform vom Siedep. 35 bis 37°, wenn man beim Fractioniren folgendermaassen verfährt:

Man giebt das Reactionsgemisch in einen Fraktionirkolben, dessen Ansatzrohr ungefähr 75 Centim. lang ist. Hierbei genügt trotz des niedrigen Siedepunkts Luftkühlung, wenn man nicht mit freier Flamme, sondern mit in einer Krystallisirschale befindlichem 90grädigem Wasser erwärmt. Der grösste Theil geht hierbei tropfenweise zwischen 35 und 40° über und kann nach nochmaliger Destillation völlig rein erhalten werden. Ausbeute: Aus 10 Grm. Magnesium 15 Grm. reines Chloroform.

N. H. WARREN (111) leitet trocknes Salzsäuregas über Siliciumeisen, welches 15§ Silicium enthält, unter Erwärmen. Es destillirt Siliciumchloroform, während Eisenchlorür im Rohr zurückbleibt.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch; raucht an der Luft. Siedep. 35—39° (FRIEDEL und LADENBURG). Dampfdichte: 4·64 (Theorie: 4·69). Leitet die Elektricität nicht. — Die Dämpfe besitzen dieselbe Entzündlichkeit wie Aether und verbrennen mit schwach leuchtender, grünlicher Flamme. Mit Luft gemischt genügt schon die Annäherung eines heissen Körpers, sie zu entzünden und zur Explosion zu bringen. Durch eine enge, glühende Röhre geleitet, zersetzen sie sich in Salzsäure und die Wände des Rohres mit einem braunen Spiegel bedeckendes amorphes Silicium. — Mit Chlor bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, bildet das Siliciumchloroform Siliciumtetrachlorid:

$$SiHCl_3 + 2Cl = SiCl_4 + HCl.$$

Brom wirkt in analoger Weise, aber erst bei 100°. Wasser von gewöhnlicher Temperatur zersetzt unter Bildung von Salzsäure und Wasserstoffentwicklung, Wasser von 0° veranlasst das Entstehen von Siliciumameisensäureanhydrid:

$$SiHCl_3 + 3H_2O = \begin{matrix} SiOH \\ SiOH \end{matrix} \!\!>\! O + 6HCl.$$

Mit Alkohol entsteht der schon erwähnte Aether $SiH(OC_2H_5)_3$.

Mit Phosphorwasserstoff geht das Siliciumchloroform unter Druck eine feste, unbeständige Verbindung ein (114).

Silicium und Brom.

Siliciumhexabromid, Si_2Br_6. Siliciumhexajodid in Schwefelkohlenstofflösung wird tropfenweise mit der berechneten Menge Brom versetzt, vom ausgeschiedenen Jod abgegossen, mit Quecksilber gereinigt, in trockener Luft filtrirt und fractionirt (51).

Flüssigkeit, die in der Kälte zu optisch zweiachsigen Krystallen erstarrt. Siedep. ungefähr 240°.

Siliciumtetrabromid, $SiBr_4$. Wird analog dem Siliciumtetrachlorid dargestellt (s. pag. 738). Das so erhaltene Roh-Bromsilicium wird mit Quecksilber geschüttelt und rectificirt (77).

Mit guter Ausbeute stellt man es auf folgende Weise dar:

Man füllt ein Glasrohr mit dem pag. 730 beschriebenen Rohprodukt, verbindet das eine Ende des Rohres mit einer Retorte, das andere mit einer Vorlage, die durch Wasser gekühlt wird. Die Retorte befindet sich auf einem kochenden Wasserbade und empfängt von einem mit ihr verbundenen Scheidetrichter tropfenweise Brom, dessen Dämpfe in das mit Vorsicht erhitzte Rohr gelangen. In der Vorlage sammelt sich eine braunrothe Flüssigkeit, ein Gemisch von Brom und Siliciumtetrabromid, das zunächst der fractionirten Destillation unterworfen wird. In Folge der beiden weit auseinanderliegenden Siedepunkte der beiden Körper erhält man sofort fast reines Tetrabromid, das nach dem Schütteln mit Quecksilber und mehrmaliger Destillation den Siedepunkt 153—154° hat (106).

Noch bessere Ausbeute erzielt man nach folgendem Verfahren.

Man lässt auf das oben erwähnte Rohprodukt, nachdem man es durch portionenweises Eintragen in Salzsäure, Waschen und Trocknen von Magnesia gereinigt hat, Bromwasserstoff in derselben Weise einwirken, wie es beim Siliciumtetrachlorid beschrieben ist. Man erhält ein schwach rothbraunes Destillat, welches zum überwiegenden Theile aus Siliciumtetrabromid, zum kleineren aus Siliciumbromoform (s. d.) besteht und leicht durch Fractioniren in seine Bestandtheile getrennt werden kann (106).

Farblose Flüssigkeit von scharfem Geruche. Raucht heftig an der Luft. Spec. Gew. 2·8128 bei 0°, Siedep.: 153·4° unter 762·5 Millim. (PIERRE), 148 bis 150° (SERULLAS); wird bei 12—15° fest (SERULLAS). Wasser wirkt in gleicher Weise zersetzend, wie auf Siliciumtetrachlorid, Vitriolöl bildet bei längerer Berührung Kieselsäure und Brom; Bleioxyd wird bei 250° in Bromblei und kieselsaures Bleioxyd verwandelt (78).

Ammoniak giebt die Verbindung $SiBr_4 \cdot 7NH_3$ (PERSOZ).

Phosphorwasserstoff vereinigt sich mit Bromsilicium unter geeigneten Bedingungen zu einer festen Verbindung (112).

Siliciumbromoform, $SiHBr_3$. Darstellung analog der des Siliciumchloroforms. Das Rohprodukt wird mit Quecksilber von Brom befreit, (79).

Chemisch rein wird es in folgender Weise erhalten:

Man reducirt Kieselsäure durch Magnesium und reinigt das Produkt auf die pag. 741 angegebene Weise.

Auf dasselbe lässt man unter denselben Bedingungen, wie sie bei der entsprechenden Darstellung des Siliciumtetrachlorids beschrieben sind, Bromwasserstoff einwirken. Das so erhaltene rothbraune Destillat zerfällt schon bei der ersten Destillation in zwei Theile, vom Siedep. 110 bis 120° und bei etwa 40°. Wiederholt man die Destillation, so erhält man zwei Hauptfractionen, von denen die eine bei 115—117°, die andere bei 153° übergeht. Erstere enthält das reine Siliciumbromoform, letztere besteht aus Siliciumtetrabromid (s. d.) (106).

Farblose Flüssigkeit vom Siedep. 115—117°. Raucht stark an der Luft und entzündet sich an derselben. Die Flamme gleicht der des Zinkäthyls.

Die Selbstentzündlichkeit erklärt sich daraus, dass sich ein Theil des Bromoforms an der Luft zersetzt und die dadurch hervorgerufene Temperaturerhöhung die Entzündung veranlasst.

Das specifische Gewicht bei Zimmertemperatur ist 2·7 (106). Das Siliciumbromoform geht mit Phosphorwasserstoff unter Druck eine feste, unbeständige Verbindung ein (114).

Disiliciumwasserstoffpentabromid, HSi_2Br_5. Von MAHN (80) neben Tetrabromid beim Einleiten von Siliciumwasserstoff in Brom erhalten. — Farblose Nadeln. Schmp. 89°. Siedep. (unter Luftabschluss) 230°. Entflammt an der Luft beim Erhitzen.

Siliciumchlorobromid, von der Formel $SiCl_3Br$. Darstellung aus Brom und Siliciumchlorhydrosulfid (s. u.) nach der Gleichung

$$SiCl_3SH + 3Br = SiCl_3Br + BrS + BH \quad (81),$$

oder durch Erhitzen von Brom mit Siliciumchloroform auf 100°:

$$SiCl_3H + Br_2 = SiCl_3Br + HBr \quad (82).$$

Farblose, an der Luft rauchende, durch Wasser leicht zersetzliche Flüssigkeit vom Siedep. 80°. Geht mit Ammoniak die feste, amorphe, durch Wasser zersetzliche Verbindung $2SiBrCl_3 \cdot 11NH_3$ ein (116).

Siliciumchlorobromid, von der Formel $SiCl_2Br_2$, zuerst von FRIEDEL und LADENBURG (121) durch Erhitzen von Siliciumchloroform mit Brom im Rohr über 100° erhalten.

BESSON (116) stellte es durch Hindurchleiten eines Gemisches von Brom-

wasserstoffgas und Chlorsiliciumdampf durch ein rothglühendes Porcellanrohr dar. Siedep. 103—105°; erstarrt noch nicht bei —60°. Verbindet sich mit Ammoniak zu dem festen, amorphen, mit Wasser zerlegbaren Körper von der Formel $SiBr_2Cl_2 \cdot 5NH_3$.

Siliciumchlorobromid, von der Formel $SiBr_3Cl$. J. E. REYNOLDS (115) erhielt bei der Reinigung von Siliciumtetrabromid, das er durch Einwirkung von Bromdämpfen auf eine im Windofen erhitzte Mischung von Kieselsäure und Kohle gewonnen und durch Einleiten von trockenem Wasserstoff sowie Schütteln mit Quecksilber bromfrei gemacht hatte, eine farblose, bei 140—144° siedende, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche die obige Zusammensetzung hatte. Ihr specifisches Gewicht ist 2·432. Sie erstarrt noch nicht bei —14°. Die Dampfdichte ergab 10·43 gegen die Theorie 10·47.

Dieselbe Verbindung erhielt BESSON (116), als er ein Gemisch von Bromwasserstoff- und Chlorsiliciumdampf durch eine rothglühende Porcellanröhre leitete.

Er giebt den Siedepunkt zu 126—128°, den Schmelzpunkt zu —39° an. Mit Ammoniak bildet der Körper eine Verbindung von der Formel $SiBr_3Cl \cdot 11NH_3$, die fest, amorph, durch Wasser zerlegbar ist.

Silicium und Jod.

Siliciumjodür (?), SiJ_2. Bei der Darstellung des Siliciumhexajodids erhalten (vergl. dieses). Orangerothe Masse, in den üblichen Lösungsmitteln nicht löslich. Wird mit Wasser behandelt grau und besitzt dann wahrscheinlich die Formel SiH_2O_2 (83).

Siliciumhexajodid, Si_2J_6. Siliciumtetrajodid (s. u.) wird mit fein vertheiltem, trockenem Silber (aus der Reduction von Chlorsilber) auf 290—300° einige Stunden erhitzt, das Produkt zur Entfernung unveränderten Tetrajodids mit wenig trockenem Schwefelkohlenstoff gewaschen, dann in viel heissem Schwefelkohlenstoft gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Hexajodid aus.

Farblose, sechsseitige, doppeltbrechende Säulen. Schmelzpunkt im Vacuum 250° unter partieller Zersetzung. Unverändert nicht destillirbar, da Zerfall in Tetrachlorid und einen orangerothen Körper, SiJ_2 (s. o.) eintritt. Raucht an der Luft, verhält sich gegen Wasser wie Siliciumhexachlorid [FRIEDEL und LADENRURG (51)].

Siliciumtetrajodid, SiJ_4. Durch eine lange, mit Silicium beschickte und zur Rothgluth erhitzte Porcellanröhre wird ein Gemenge von Joddampf und trockener Kohlensäure geleitet. Das in den kälteren Theilen der Röhre sich ansetzende Sublimat wird in Schwefelkohlenstofflösung zur Entfernung von Jod mit Quecksilber geschüttelt, dann im Kohlensäurestrom destillirt [FRIEDEL (84)].

Eine Modification desselben Verfahrens, die etwas einfacher ist (s. 106).

Durchsichtige, farblose, reguläre Oktaëder, isomorph mit Kohlenstofftetrajodid. Schmp. 120·5°, Siedep. 290°. Damptdichte, bei 360° bestimmt, ergab 19·12 (Theorie 18.56). Die Bildungswärme beträgt pro Mol. 58000 Wärmeeinheiten (BERTHELOT). — Die Dämpfe an der Luft erhitzt verbrennen mit rother Flamme unter Abscheidung von Jod. Wasser zersetzt in Kieselsäure und Jodwasserstoff; Alkohol zu Kieselsäure, Jodäthyl, Jodwasserstoff; Aether bei 100° zu Jodäthyl und Kieselsäureäthylester.

Siliciumjodoform, $SiHJ_3$. Entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf krystallisirtes Silicium bei Glühhitze [BUFF und

WÖHLER (85)], reichlicher, wenn man den Jodwasserstoff mit Wasserstoff verdünnt. Das Produkt, ein Gemenge von Siliciumtetrajodid und -jodoform, wird mehrfach decantirt und destillirt.

Dasselbe Gemenge erhält man durch Erhitzen von Siliciumwasserstoff mit Jod (80).

Farblose, lichtbrechende Flüssigkeit. Siedepunkt ungefähr 200°. Specifisches Gewicht bei 0° = 3·362; bei 20° = 3·314. Wasser zersetzt und bildet Siliciumameisensäureanhydrid [FRIEDEL (84)].

Silicium, Jod und Chlor.

Leitet man Jodwasserstoffgas mit Siliciumtetrachloriddampf beladen durch ein rothglühendes Glasrohr (117) oder besser destillirt man Chlorjod, JCl, über rothglühendes, krystallisirtes Silicium (118), so erhält man ein Destillat, aus welchem BESSON folgende Körper isolirte:

$SiCl_3J$. Siedep. 113—114°, raucht an der Luft, scheidet beim Stehen, besonders am Licht, Jod ab. Durch Wasser wird es zerlegt. — Mit Ammoniak verbindet es sich zu dem festen, amorphen Körper $2SiCl_3J \cdot 11NH_3$. — Entsteht auch durch Einwirkung von Jodwasserstoffgas auf $SiHCl_3$ bei 200—250°.

$SiCl_2J_2$. Siedep. 172°. Zeigt fast dieselben Eigenschaften wie $SiCl_3J$. Giebt mit Ammoniak die feste, amorphe Verbindung $SiCl_2J_2 \cdot 5NH_3$. — Kann auch dargestellt werden durch Erhitzen von Jodwasserstoff mit $SiClJ_3$ auf 250°.

$SiClJ_3$. Siedep. 234—237°. Erstarrt im Gegensatz zu den beiden vorhergehenden Körpern und schmilzt bei + 2°. Raucht an der Luft und färbt sich roth.

Silicium, Brom und Jod.

Lässt man auf Siliciumbromoform Jod bei einer Temperatur von 200—250° einwirken, so bildet sich hauptsächlich $SiJBr_3$, daneben treten aber auch andere Substitutionsprodukte, wenn auch in verschwindender Menge, auf. Dasselbe ist der Fall, wenn man trockenen Jodwasserstoff bei annähernder Rothglühhitze auf Siliciumbromid einwirken lässt (119). Ebenso treten alle 3 Bromjodide auf, wenn man Bromjod, BrJ, für sich oder mit Wasserstoff, oder wenn man die Dämpfe einer Lösung von Jod in Siliciumbromid über krystallisirtes Silicium bei annähernder Rothgluth leitet (BESSON).

Die Bromjodide färben sich an der Luft und geben mit Ammoniak weisse, durch Wasser zerlegbare Verbindungen (BESSON).

$SiBr_3J$ schmilzt bei 14°, siedet bei 192°. Schon von FRIEDEL (89) dargestellt, der Siliciumtetrajodür in Schwefelkohlenstofflösung tropfenweise mit der zur Bildung obigen Körpers nöthigen Menge Brom versetzte. Nach dem Abfiltriren von ausgeschiedenem Jod und Reinigen mit Quecksilber erhielt er das Siliciumjodbromid als eine bei 200° siedende Flüssigkeit.

$SiBr_2J_2$ schmilzt bei etwa 38° und siedet bei 230—231°.

$SiBrJ_3$ schmilzt gegen 55° und siedet gegen 255°.

Silicium und Fluor.

Siliciumfluorür, $SiFl_2$ (?). Von TROOST und HAUTEFEUILLE (82) beim Ueberleiten von Fluorsilicium über schmelzendes Silicium durch plötzliches Abkühlen des Produktes als sehr feiner Staub erhalten.

Siliciumtetrafluorid, Fluorsilicium, $SiFl_4$. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde von GAY LUSSAC und THÉNARD (88) festgestellt, obgleich sie schon vorher SCHEELE und PRIESTLEY in den Händen gehabt hatten.

Darstellung. Einen geräumigen Kolben füllt man zu einem Drittel mit einem Gemenge gleicher Theile gepulverten Flussspathes und zerstossenen Quarzes oder weissen Sandes, das man mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt hat. Bei gelindem Erwärmen erfolgt unter Aufschäumen die Entwicklung des Gases, das wegen seiner Zersetzbarkeit durch Wasser über Quecksilber aufgefangen wird. Es finden folgende Reactionen statt:

$$CaFl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HFl,$$
$$4HFl + SiO_2 = SiFl_4 + 2H_2O.$$

Das zuletzt gebildete Wasser wird von der Schwefelsäure absorbirt.

Andere Bildungsweisen: Durchleiten von Fluorbor durch ein rothglühendes Porcellanrohr (TROOST und HAUTEFEUILLE).

Aus einem Gemenge von Flusssäure und Kieselsäure, bezw. Silicaten entwickelt sich Siliciumtetrafluorid.

Das Siliciumtetrafluorid ist ein farbloses Gas. Sein specifisches Gewicht ist 3·5735 (J. DAVY), 3·6 (DUMAS), 4·17 (DALTON). Es besitzt einen stechenden Geruch und sauren Geschmack; röthet selbst getrocknetes Lackmuspapier. An feuchter Luft bildet es starke Nebel. Bei $-105 \cdot 5°$ (im Vacuum einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether) unter 9 Atm. Druck verdichtet es sich zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit. Letztere, im zugeschmolzenen Rohr der Lufttemperatur ausgesetzt, wird wieder gasförmig, kehrt aber in den flüssigen Zustand zurück, wenn das Rohr in eine Kältemischung von Schnee und Kochsalz gebracht wird (84). NATTERER condensirte es durch flüssiges Stickoxydul, wobei es bei $-140°$ fest wird.

Der elektrische Funke in einer Fluorsiliciumatmosphäre zersetzt das Gas unter Abscheidung von Silicium (90). Im Spektroskop ist dabei eine blaue, dem Fluor angehörende Linie sichtbar (91).

Wasser nimmt das Gas in reichlicher Menge auf, unter Bildung von Kieselsäurehydrat und Siliciumfluorwasserstoff:

$$3SiF_4 + 2H_2O = SiO_2 + SiF_6H_2.$$

Selbst hohen Temperaturen gegenüber ist das Siliciumtetrafluorid unempfindlich.

Erhitztes Kalium verbrennt in dem Gase mit rother Flamme zu Fluorkalium unter Abscheidung von Silicium. Eine gleiche Erscheinung zeigt glühendes Eisen.

Krystallisirte Borsäure, sowie Ammoniakgas ergeben, mit Siliciumtetrafluorid zusammengebracht, ein weisses Pulver. Das durch Ammoniak entstandene ist sublimirbares Fluorsilicium-Ammoniak.

Stickoxyd, salpetrige Säure und Salpetersäure gehen mit Siliciumtetrafluorid Verbindungen ein. Das Hydrat der Salpetersäure verschluckt reichliche Mengen davon, eine rauchende Flüssigkeit bildend, aus der weder Wasser noch Alkalien Kieselsäure fällen (92).

Fluorsilicium wird von trockenen Erden oder Metalloxyden gierig und unter Wärmeentwicklung, oft unter Feuererscheinung absorbirt.

Schwefelwasserstoff ist selbst bei hohen Temperaturen ohne Einwirkung (93).

Ebenso verhalten sich Kohle, Phosphor, Schwefel, Jod, Chlorcalcium, chlorsaures Kali, Zink (J. DAVY). Trockner Phosphorwasserstoff und Fluorsilicium im Verhältniss 3:2 gemischt vereinigen sich bei 50° unter starkem Druck. Bei $-22°$ und 50 Atm. entstehen glänzende Krystalle.

Alkohol nimmt Fluorsilicium in reichlichster Menge auf und bildet eine stark saure Flüssigkeit, die an der Luft Fluorsilicium entlässt (94).

Siliciumfluorwasserstoff, Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiFl_6.

Darstellung. 1. Man leitet Siliciumtetrafluorid (s. o.) direkt aus dem Entwicklungskolben in Wasser mit der Vorsicht, dass das Gas erst eine ungefähr einen Zoll hohe Quecksilberschicht passirt. Bei der Berührung mit dem Wasser überzieht sich jede Gasblase mit einer Hülle von Kieselsäuregallerte, welch' letztere oft röhrenförmig anwächst und unzersetztes Gas hindurchlässt. Um dies zu vermeiden, rührt man häufig die Flüssigkeit um, bis letztere allzu dick geworden ist. In diesem Falle bringt man das Ganze auf ein Colirtuch, presst die Flüssigkeit von der Kieselsäuregallerte gut ab und leitet in erstere von neuem Siliciumfluorid. Durch wiederholtes Einleiten und Trennen erhält man zuletzt eine concentrirte Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure.

2. Anstatt in einen Entwicklungskolben bringt man das oben erwähnte Gemenge zur Bereitung von Siliciumtetrafluorid in eine Retorte und schliesst an diese eine grosse Vorlage, die man mit Wasser beschickt, an. Beim Berühren des Gases mit demselben entsteht auf der Oberfläche des Wassers eine Haut von Kieselsäuregallerte, die den weiteren Zutritt des Gases hindert Man muss daher die Vorlage oft bewegen.

Beide Darstellungsweisen beruhen auf folgendem chemischen Vorgang.

1 Mol. Fluorsilicium wird unter Bildung von Kieselsäure und Fluorwasserstoff zersetzt (vergl. Siliciumtetrachlorid)

$$SiFl_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4HFl.$$

Der Fluorwasserstoff vereinigt sich dann mit unzersetztem Fluorsilicium zu Kieselfluorwasserstoffsäure:

$$2SiFl_4 + 4HFl = 2H_2SiFl_6.$$

3. Man trägt Kieselsäure in Flusssäure von mässiger Concentration ein. Das sich durch Wechselzersetzung aus diesen beiden Componenten bildende Siliciumtetrafluorid verbindet sich mit Flusssäure zu Kieselfluorwasserstoffsäure.

Anstatt des oben angeführten Gemenges empfehlen sich auch 1 Thl. Schwefelsäure, 1·25 bis 1·57 Glas und das 6 bis 9fache des Flussspats. Der Flussspath kann durch Kryolit ersetzt werden. Vortheilhaft ist auch ein Gemenge von 1 Thl. Lepidolith, 1 Thl. Flussspath, 3½ Thle. Vitriolöl (95).

Um Kieselfluorwasserstoffsäure im Grossen darzustellen, hat TESSIE DU MOTHAY (96) vorgeschlagen, ein Gemenge von Flussspath, Kieselsäure und Kohle in einem Schachtofen zu schmelzen und die Gichtgase durch Condensatoren zu leiten, die mit Wasser gefüllt sind. Die Ausbeute an Säure nach diesem Verfahren entspricht 68% des im Flussspath enthaltenen Fluors.

Die nach einer der oben beschriebenen Methoden erhaltene Lösung von Kieselflusssäure ist eine saure, wie Salzsäure riechende, die Haut reizende Flüssigkeit. Sie lässt sich in der Platinschale bis zu einem gewissen Grade der Concentration einengen, über diesen hinaus zerfällt sie in Fluorsilicium und Flusssäure und verdampft ohne Rückstand. Sie lässt sich in Glasgefässen aufbewahren, entzieht denselben aber bei längerem Stehen etwas Alkali, Kalk, Eisenoxyd (97), welch letztere durch Weingeist als Kieselfluormetalle gefällt werden.

Concentrirte Schwefelsäure sowie Salzsäuregas wirken wasserentziehend und Fluorsiliciumbildend (DAVY).

Borsäure wird zu Fluorborsäure, wobei sich Kieselsäure abscheidet.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure bildet ein Hydrat von der Formel $H_2SiFl_6 + 2H_2O$. Letzteres entsteht, wenn man Kieselfluorwasserstoffsäure in genügend concentrirte Flusssäure leitet. Das Gas wird absorbirt, ohne dass sich Kieselsäure absetzt, und sobald die Lösung gesättigt ist, scheiden sich Krystalle ab. Dieselben sind hart, farblos, sehr hygroskopisch. An feuchter Luft zerfliessen sie unter Ausstossung dicker Nebel. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 19°, höher erhitzt zersetzen sie sich (98).

Specifisches Gewicht der Lösungen von Kieselfluorwasserstoffsäure bei 17·5° C. auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit bezogen. nach STOLBA (100).

Procengehalt an H_2SiFl_6	Spec. Gew.	Procentgehalt an H_2SiFl_6	Spec. Gew.
34	1·3162	16	1·1373
33	1·3056	15	1·1281
32	1·2951	14	1·1190
31	1·2846	13	1·1100
30	1·2742	12	1·1011
29	1·2639	11	1·0922
28	1·2537	10	1·0834
27	1·2436	9	1·0747
26	1·2335	8	1·0661
25	1·2235	7	1·0576
24	1·2136	6	1·0491
23	1·2038	5	1·0407
22	1·1941	4	1·0324
21	1·1844	3	1·0242
20	1·1748	2	1·0161
19	1·1653	1	1·0080
18	1·1559	0·5	1·0040
17	1·1466		

Die Formel $1 + n \cdot 0\cdot004 + \frac{n(n-3)+2}{100000}$ giebt das specifische Gewicht für jeden Säuregehalt an, wenn n die Anzahl der halben Procente bezeichnet.

Siliciumfluormetalle. Neutralisirt man annähernd Kieselfluorwasserstoffsäure durch Metalloxyde, Oxydhydrate oder kohlensaure Salze, oder löst man in ihr Metalle, wie z. B. Zink und Eisen auf, so bilden sich Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure, in welcher an Stelle des Wasserstoffs die Metalle treten.

$$H_2SiFl_6 + 2\overset{I}{M}OH = M_2SiFl_6 + 2H_2O.$$

Setzt man dagegen die stark basischen Metalloxyde im Ueberschuss zu, so wird Fluormetall und Kieselsäure gebildet.

$$H_2SiFl_6 + 6\overset{I}{M}OH = H_2SiO_3 + 6KFl + 3H_2O.$$

Die meisten Siliciumfluormetalle sind in Wasser leicht löslich; die des Kaliums, Natriums, Bariums, Cers und einiger verwandter Elemente schwer, in Alkohol unlöslich. Die Löslichen haben saure Reaction und in der Regel bitteren Geschmack.

Beim Erhitzen zersetzen sie sich mehr oder minder unter Abgabe von Fluorsilicium und Bildung von Fluormetallen.

Beim Glühen mit Salmiak hinterbleibt ein Chlormetall (101).

Mit Kalium oder Eisen geglüht bilden einige Silicium und Fluormetall.

Concentrirte Schwefelsäure entwickelt unter Aufbrausen Kieselfluorwasserstoffsäure, bei erhöhter Temperatur wasserfreie Flusssäure. Salzsäure und Salpetersäure wirken ähnlich, aber nicht so energisch (BERZELIUS). Ebenso werden auch umgekehrt salpetersaure Salze und Chlormetalle mit Ausnahme von salpetersaurem- und Chlorkalium durch Kieselfluorwasserstoffsäure unvollständig zersetzt.

Wässrige Borsäure scheidet nur einen Theil der Kieselsäure ab.

Ammoniak wirkt wie die Alkalien, im Ueberschuss zugegeben.

Zur quantitativen Bestimmung der Metalle in den Kieselfluorverbindungen zersetzt man diese mit Schwefelsäure.

Ueber maassanalytische Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure s. STOLBA, Journ. f. pr. Chem. 89, pag. 129.

Siliciumoxyfluorhydrin beobachtete LANDOLT (99) bei der Zersetzung des Fluorsiliciums durch feuchte Luft. Es ist eine weisse, krystallinische Substanz, die nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 130° Zahlen gab, die annähernd der Formel $Si_2O_3Fl(OH)$ entsprechen (102).

Silicium und Sauerstoff*).

Zu den Verbindungen des Siliciums mit Sauerstoff gehört in erster Reihe die Kieselsäure nebst ihren zahlreichen Derivaten, ferner einige Körper, die ausser Sauerstoff noch Wasserstoff enthalten und Analoga der entsprechenden Kohlenstoffverbindungen sind. Zu letzteren zählt das

Silicoameisensäureanhydrid, $H_2Si_2O_3$. Dasselbe wurde zuerst von BUFF und WÖHLER (1) beobachtet bei der Zersetzung des Siliciumchloroforms, -jodoforms, -bromoforms durch Wasser. Am leichtesten erhielten sie es als Nebenprodukt bei der Darstellung des Siliciumchloroforms, indem sie das mit letzterem gesättigte Wasserstoff- und überschüssige Salzsäuregas in Eiswasser leiteten. Sie gaben dem Körper die Formel $Si_3O_5H_4$, die erst von FRIEDEL und LADENBURG (2) zu $H_2Si_2O_3$ richtiggestellt wurde. Diese hatten den Körper auch zuerst rein in Händen, da er, wie ihn BUFF und WÖHLER darstellten, mit Kieselsäure, von einem Gehalt des Siliciumchloroforms an Siliciumtetrachlorid herrührend, verunreinigt war. FRIEDEL und LADENBURG bedienten sich zu seiner Darstellung eines bei 34—37° siedenden, von Tetrachlorid freien Siliciumchloroforms und destillirten dasselbe aus einem Röhrchen langsam in auf 0° abgekühltes Wasser. Das Destillationsrohr endete in einen Trichter, um eine Verstopfung zu vermeiden. Den sofort entstehenden weissen, unlöslichen Körper filtrirten sie möglichst schnell ab, wuschen ihn mit Eiswasser, trockneten ihn zunächst im luftleeren Raum über Schwefelsäure, dann bei 150°.

*) 1) BUFF und WÖHLER, Ann. der Chem. 104, pag. 101. 2) FRIEDEL u. LADENBURG, Ann. d. Chem. 143, pag. 118. 3) GEUTHER, Jenaer Zeitschr. 2, pag. 209; Journ. pr. Chem. 95, pag. 430. 4) FRIEDEL u. LADENBURG, Ann. d. Chem. 203, pag. 118. 5) WÖHLER, Ann. d. Chem. 127, pag. 257. 6) WÖHLER, Ann. d. Chem. 127, pag. 268. 7) WÖHLER, Ann. d. Chem. 127, pag. 271 ff. 8) HEINTZ, POGG. Ann. 60, pag. 523. 9) VOM RATH, POGG. Ann. 133, pag. 507; 135, pag. 437. 10) A. v. LASAULX, Zeitschr. f. Kryst. 2, pag. 253. 11) M. SCHUSTER, Min. Petr. Mitth. (2) 1, pag. 71. 12) GATTERMANN, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1889, pag. 186. 13) G. ROSE, Journ. f. pr. Chem. 101, pag. 228. 14) G. ROSE, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, pag. 388. 15) FREMY, Ann. Chim. Phys. (3) 38, pag. 327. 16) RAMMELSBERG, Ber. d. chem. Ges. 5, pag. 1006. 17) HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 86, pag. 1133. 18) HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 90, pag. 830. 19) SÉNARMONT, Ann. Chim. Phys. Tom. 42, pag. 129. 20) FRIEDEL u. SARASIN, Bull. soc. chim. (2) 31, pag. 481. 21) O. MASCHKE, POGG. Ann. 145, pag. 549. 22) DAUBRÉE, Ann. Min. (5) 12, pag. 297. 23) SCHAFFGOTSCH, POGG. Ann. 68, pag. 147. 24) H. DEVILLE, Ann. Chem. Phys. (3) 46, pag. 182. 25) GAUDIN, Journ f. Pharm. 25, pag. 392. 26) JEFFREYS, Ann. Pharm. 39, pag. 255. 27) BUNSEN u. MATTHIESSEN, Ann. Pharm. 94, pag. 111. 28) PHIPSON, Lond. R. Soc. Proc. 13, pag. 217. 29) PARKINSON, Chem. Soc. Journ. (2) 5, pag. 128. 30) BOUSSIGNAULT, Compt. rend. 82, pag. 591. 31) v. KOBELL, Journ. f. pr. Chem. 36, pag. 307. 32) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 112, pag. 177. 33) FREMY, Ann. Chim. Phys. (3) 38, pag. 327. 34) DOVERI, Ann. Chim. 64, pag. 256. 35) LIEBIG, Ann. Chem. 94, pag. 373. 36) BERGMANN, Opusc. 3, pag. 315. 37) KARSTEN, POGG. Ann. 6, pag. 357. 38) STRUCK-

Nach GATTERMANN (12) gewinnt man das Siliciumameisensäureanhydrid leicht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Siliciumchloroforms, wenn man die nicht condensirten, überschüssige Salzsäure enthaltenden Dämpfe des letzteren in Eiswasser leitet.

Das Silicoameisensäureanhydrid von der Formel $O{<}^{SiOH}_{SiOH}$ stellt ein weisses, der amorphen Kieselsäure im Aussehen sehr ähnliches Pulver dar. Es entsteht nach der Gleichung

$$2SiCl_3H + 3H_2O = {}^{SiOH}_{SiOH}{>}O + 6HCl.$$

Es bildet das Analogon des Anhydrids einer in der Natur vorkommenden Säure, der Ameisensäure, welche an Stelle des Siliciumatoms Kohlenstoff enthält: ${}^{HCO}_{HCO}{>}O$, das aber noch nicht dargestellt ist.

Das Siliciumameisensäureanhydrid ist leicht, voluminös; es schwimmt auf Wasser, sinkt in Aether unter. Von Alkalien, sowohl von kaustischen als auch kohlensauren, auch von Ammoniak, wird es unter schäumender Wasserstoffentwicklung zu kieselsaurem Alkali aufgelöst. Säuren, selbst concentrirte Salpetersäure greifen es nicht an; Flusssäure löst unter heftiger Wasserstoffentwicklung. Es kann bis 300° erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Bei höherer Temperatur entzündet es sich, verglimmt lebhaft mit phosphorescirendem Licht unter Entwicklung von Wasserstoff, der sich mit Explosion entzündet. — Im Sauerstoff verbrennt es mit glänzender Flamme. — Im bedeckten Tiegel verbrennt es ebenfalls unter theilweiser Bildung von amorphem Silicium. In einer Röhre erhitzt, entwickelt es ein an der Luft rauchendes Gas, Siliciumwasserstoff, das sich aber wegen zu reichlichen Gehalts an Wasserstoff nicht von selbst entzündet. Der Rückstand in der Röhre ist von amorphem Silicium braun gefärbt.

In Wasser ist das Siliciumameisensäureanhydrid etwas löslich. Das bei seiner Bereitung davon abfiltrirte Wasser entwickelt fortwährend Wasserstoff. Letzteres tritt auch beim Vermischen der Lösung mit Ammoniak ein.

Die wässrige Lösung hat eine kräftig reducirende Wirkung, die aber nicht lange anhält.

Goldchlorid wird fast momentan zu Gold reducirt.

Aus Palladiumlösung wird ein schwarzes Pulver gefällt, wahrscheinlich ein Gemenge von Metall und kieselsaurem Palladiumoxydul.

MANN, Ann. Pharm. 94, pag. 337. 39) KUHLMANN, Ann. Pharm. 41, pag. 231. 40) LIEBIG, Ann. Pharm. 94, pag 374. 41) GUYTON-MORVEAU, Ann. Chem. Phys. 31, pag. 246. 42) BUCHOLZ, Taschenb. 1812, pag. 156. 43) DÖBEREINER, Schw. Journ. 10, pag. 113. 44) ORDWAY, Sill. Amer. J. (2) 32, pag. 157 u. 337. 45) FUCHS, Ann. Pharm. 82, pag. 119. 46) STRUCKMANN, Ann. Chem. Pharm. 94, pag. 341. 47) MASCHKE, Zeitschr. geol. Ges. 7, pag. 438. 48) KÜHN, Journ. f. pr. Chem. 59, pag. 1. 49) MASCHKE, Journ. f. pr. Chem. 68, pag. 234. 50) GRAHAM, Ann. Chem. Pharm. 121, pag. 36. 51) KÜHN, Journ. f. pr. Chem. 59, pag. 1. 52) FREMY, Ann. Chim. Phys. (3) 38, pag. 314. 53) MASCHKE, POGG. Ann. 146, pag. 90. 54) VON BEMMELEN, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 11, pag. 2232. 55) GRAHAM, Ann. Chem. Pharm 121, pag. 1. 56) EBELMEN, Journ. f. pr. Chem. 37, pag. 359. 57) FREMY, Ann. Chim. Phys. (3) 38, pag. 327. 58) J. FUCHS, Ann. Chem. Pharm. 82, pag. 119. 59) GOTTLIEB, Wien. Akad. Ber. 66 (2), pag. 202. 60) V. MERZ, Journ. f. pr. Chem. 99, pag. 1771. 61) GRAHAM-OTTO, Lehrb. der Chem. II, 2, pag. 968. 62) EBELMEN, Ann. Chim. phys. (3) 22, pag. 211. 63) EBELMEN, Compt. rend. 32, pag. 710. 64) FOUQUET u. M. LÉVY, Compt. rend. 90, pag. 620. 65) DEVILLE u. CARON, Ann. Chim. phys. (4) 5, pag. 113. 66) FREMY u. FEIL, Compt. rend. 85, pag. 1032. 67) ST. MEUNIER, Compt. rend. 90, pag. 349

Selenige Säure, schweflige Säure, tellurige Säure, Quecksilberchloridlösung erleiden sofortige Reduction zu Selen, Schwefel, Tellur, Quecksilberchlorür und -Metall. Desgleichen Permanganat. Dagegen wird Chromsäure, Platin-, Iridium-Indigolösung nicht angegriffen.

Mit dem Siliciumameisensäureanhydrid scheint GEUTHER's Siliciumoxyd (31) sowie WÖHLER's Leukon (s. Silicon) identisch zu sein.

Siliciumoxalsäure, $Si_2O_4H_2$. Siliciumhexajodür wird durch Wasser von 0° ohne Wasserstoffentwicklung zerlegt unter Bildung eines weissen, amorphen Körpers, welcher nach dem Trocknen im Vacuum und nachherigem Erhitzen auf 100° die Formel $Si_2O_4H_2$ hat [FRIEDEL und LADENBURG (4)].

Aehnlich wirkt absoluter Alkohol auf Siliciumhexajodür. Unter lebhafter Wärmeentwicklung scheidet sich eine Gallerte ab, die beim Erwärmen Jodäthyl entlässt und im Rückstand die Siliciumoxalsäure enthält.

Letztere bildet sich nach diesen beiden Reactionen auf folgende Weise:

$$Si_2J_6 + 4H_2O = Si_2O_4H_2 + 6HJ$$

$$Si_2J_6 + 6C_2H_6O = Si_2O_4H_2 + 6C_2H_5J + 2H_2O.$$

Salze dieser Säure darzustellen gelang nicht, da selbst schwache Basen unter Wasserstoffentwicklung zersetzend wirken (4).

Silicon (?) WÖHLER (5) erhielt diese Verbindung auf folgendem Wege.

Zunächst stellte er Kieselcalcium dar: 20 Grm. krystallisirtes Silicium, in fein zerriebenem Zustande, wird mit 200 Grm. in einer heissen Reibschale gepulvertem, vorher geschmolzenem Chlorkalium innig gemengt, und dieses Gemenge in einem trocknen, erwärmten Cylinder mit 23 Grm. möglichst schnell in kleine Stücke geschnittenem Natrium gemischt. Diese Masse giebt man in einen vorher zum vollen Glühen gebrachten hessischen Tiegel, dessen Boden man mit etwas geglühtem Kochsalz, dann mit 23 Grm. unzerschnittenen Natriums bedeckt hat. Auf das Ganze schüttet man eine Lage gepulvertes, vorher geschmolzenes Kochsalz und erhitzt mit verstärktem Feuer so lange, bis keine Natriumflamme unter dem Deckel mehr hervorbrennt. Von da ab hält man den Tiegel noch ½ Stunde auf der Temperatur des Roheisenschmelzpunktes und lässt dann erkalten. Beim Zerschlagen des Tiegels findet man, wenn die Operation gut geleitet ist, das Kieselcalcium zu einem Regulus zusammengeschmolzen, der nach mechanischer Reinigung von der Schlacke in einem trocknen, gut schliessenden Gefäss zu verwahren ist.

Dieses Reaktionsprodukt enthält neben Kieselcalcium freies Silicium, Natrium und Verunreinigungen, die aus den zur Darstellung benutzten Materialien, sowie dem Tiegel herstammen.

Dieses unreine Kieselcalcium zerkleinert man grob oder lässt es in Wasser zerfallen und begiesst es dann in einem gut gekühlten Gefäss mit rauchender Salzsäure. Unter Wasserstoff-

---

u. 1009. 68) HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 90, pag. 378 u. 541. 69) GRAHAM-OTTO, Lehrb. der Chemie II, 2, pag. 971. 70) P. GROOTH, Tabellarische Uebersicht der Mineralien nach ihren krystallographisch-chemischen Beziehungen. III. Aufl., pag. 87 ff. 71) MOHR, Zeitschr. f. analyt. Chemie 7, pag. 293. 72) EGGERTZ, Zeitschr. f. analyt. Chemie 7, pag. 502. 73) MITSCHERLICH, Journ. f. prakt. Chem. 81, pag. 108. 74) BRUNNER, POGG. Ann. 44, pag. 134. 75) SAINT-CLAIRE-DEVILLE u. KUHLMANN, Compt. rend. 58, pag. 545. 76) HOFFMANN, Zeitschr. f. analyt. Chem. 6, pag. 366. 77) ROSE, POGG. Ann. 108, pag 20. 78) MARIGNAC u. GIBBS, Zeitschr. f. analyt. Ch. 3, pag. 399. 79) CLARKE, Zeitschr. f. analyt. Chem. 7, pag. 463. 80) v. FELLENBERG-RIVIER, Zeitschr. f. anal. Chem. 9, pag. 459. 81) SMITH, Journ. f. prakt. Chem 60, pag. 246. 82) DEVILLE, Journ. f. prakt. Chem. 60, pag. 246. 83) SMITH, Chem. News 23, pag. 222; 7, pag. 234, Zeitschr. f. anal. Chem. 11, pag. 85. 84) SKEY, Zeitschr. f. analyt. Chem. 8, pag. 70. 85) SKEY, Chem. News 16, pag. 187. 86) HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET, Compt. rend. 96, pag. 1052. 87) FREMY, Ann. Chim. Phys. (3) 38, pag. 314. 88) PIERRE, Ann. Chim. Phys. (3) 24, pag. 300. 89) FRIEDEL u. LADENBURG, Ann. Pharm. 145, pag. 179. 91) CLARKE, Chem. News 57, pag. 176 u. 188; Ann. Chem. Journ. 10, pag. 120. 92) J. HIRSCHWALD,

entwicklung wird das Kieselcalcium allmählich in Silicon verwandelt. Man lässt die Masse mehrere Stunden lang an einem dunklen Ort stehen, indem man öfters umrührt, um den Schaum vollständiger mit der Säure in Berührung zu bringen. Nachdem die Gasentwicklung ganz aufgehört hat, verdünnt man mit dem 6—8 fachen Volum Wasser, filtrirt das Silicon, möglichst vor Licht geschützt, ab, wäscht es vollständig aus, presst es ab und trocknet im Dunklen im Vacuum über Schwefelsäure.

Das Silicon ist lebhaft orangegelb und besteht aus durchscheinenden gelben Blättchen, die wohl nur Pseudomorphosen nach dem krystallinischen Kieselcalcium sind. — In Wasser, Alkohol, Siliciumchlorid, Phosphorchlorür, Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich. Erwärmt nimmt es eine noch tiefere orangegelbe Farbe an. Stärker erhitzt entzündet es sich und verbrennt mit schwacher Verpuffung und Funkensprühen unter Zurücklassung von Kieselsäure, die durch amorphes Silicium braun gefärbt ist.

Ohne Luftzutritt erhitzt, entwickelt es Wasserstoffgas und hinterlässt ein Gemenge von Kieselsäure und amorphem Silicium.

Im Dunklen hält sich das Silicon, selbst wenn es feucht ist, ohne sich zu verändern; im zerstreuten Licht wird es zunehmend blasser, im direkten Sonnenlicht nach kurzer Zeit vollkommen weiss unter Entwicklung von Wasserstoff.

Chlor, rauchende Salpetersäure, concentrirte Schwefelsäure greifen das Silicon selbst beim Erhitzen nicht an. In Flusssäure gebracht, wird es allmählich heller und verschwindet zuletzt, wobei sich die Säure erhitzt.

Charakteristisch ist sein Verhalten zu den kaustischen Alkalien. Durch diese wird das Silicon unter Erhitzung und äusserst heftiger Wasserstoffgasentwicklung in Kieselsäure verwandelt Ammoniak, selbst in verdünntestem Zustande, wirkt ebenso; schwächer dagegen wirken die kohlensauren Alkalien.

Auf die Salze mehrerer Schwermetalle übt das Silicon, namentlich bei Gegenwart von Alkali, eine kräftig reducirende Wirkung aus. In der Lösung eines Kupfer- oder Silbersalzes wird es bald schwarz, in Goldchlorid braun. Aus den Lösungen von Palladiumchlorür und von Osmiumsäure fällt es bei Zusatz von Alkali sogleich schwarze Pulver. Die durch Silicon in einer Goldchloridlösung, die mit Natronlauge alkalisch gemacht ist, hervorgebrachte Fällung ist ein violettschwarzes Pulver. — Alle diese Abscheidungen scheinen Oxydulsilicate zu sein. Die bei Anwesenheit von Alkali stattfindende reducirende Wirkung ist wohl dem Wasserstoff zuzuschreiben, der hierbei im *status nascens* auftritt.

Die Analysen lassen es unentschieden, ob das Silicon die Formel $Si_4O_4O_3$ oder $Si_3O_3O_2$ hat.

Mit dem Namen Leukon belegt WÖHLER (6) die weisse Substanz, in welche das Silicon unter dem Einfluss des Wassers und des Lichts verwandelt wird. Alle Eigenschaften desselben sprechen für seine Identität mit dem Siliciumameisensäureanhydrid.

Durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure, schwefliger Säure, seleniger Säure, telluriger Säure auf Kieselcalcium hat WÖHLER (7) noch eine Reihe meist leicht zersetzlicher Körper erhalten, die aber nicht näher individualisirt sind.

Siliciumdioxyd, Kieselsäureanhydrid, Kieselsäure, Kieselerde, SiO_2.

Geschichtliches und Vorkommen vergl. pag. 727 und 728.

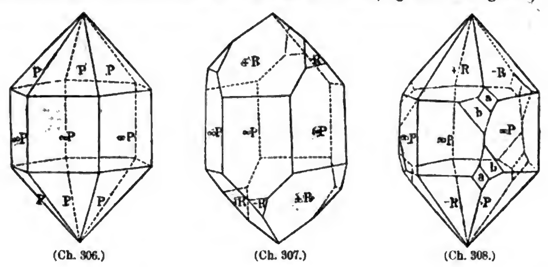
Kieselsäure kommt in der Natur entweder krystallisirt oder amorph vor oder als Gemenge beider vor.

Journ. f. pr. Chem. 41, pag. 360—367. 93) H. N. WARREN, Chem. News 60, pag. 5. 94) N. LJUBAWIN, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1889 (1), pag. 397. 95) K. DE KRONSTCHOFF, Compt. rend. 104, pag. 602. 96) HAUTEFEUILLE und MARGOTTET, Compt. rend. 99, pag. 789. 97) HAUTEFEUILLE und MARGOTTET, Compt. rend. 104, pag. 56. 98) H. N. STOKES, Ber. d. D. chem. Ges. 24, pag. 933. 99) P. HAUTEFEUILLE u. A. PERREY, Compt. rend. 107, pag. 786. 100) HAUTEFEUILLE u. PERREY, Compt. rend. 106, pag. 1800. 101) JANNASCH Ber. d. D. Chem. Ges. 24, pag. 273. 102) POLIS, Ber. d. D. chem. Ges. 19, pag. 1025.

A. Krystallisirte Kieselsäure

findet sich hauptsächlich

a) als Quarz vor. Dieser bildet Combinationen des sechsseitigen Prismas mit Rhomboëdern mit dem Achsenverhältniss 1:1·0999 (Fig. 306 bis Fig. 308). Seine



(Ch. 306.) (Ch. 307.) (Ch. 308.)

Härte beträgt 7, das spec. Gew. 2·647—2·661 (SCHAFFGOTSCH), 2·663 (H. DEVILLE), 2·652 (LE ROYER und DUMAS). Letztere Zahl ist die allgemein angenommene, da sie sich auf die reinste Art des Quarzes, den

Bergkrystall bezieht, der farblos und durchsichtig ist und in sechsseitigen Säulen mit sechseitiger Pyramide krystallisirt.

Als phanerokrystallische Varietäten des Quarzes werden neben dem Bergkrystall unterschieden:

α) Amethyst: krystallisirter Quarz, durch Manganoxyd oder eine Eisensäureverbindung violett gefärbt (8). Findet für Schmuckstücke ausgedehnte Verwendung.

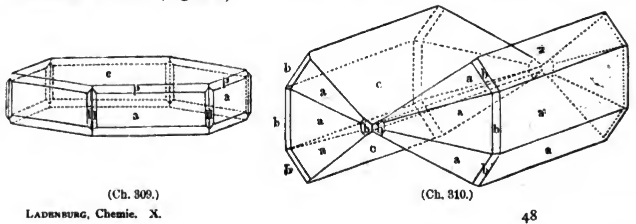
β) gemeiner Quarz, nicht durchsichtige, weisstrübe, wenig ausgebildete Krystalle des Quarzes. Zu diesem gehören Milchquarz, Rosenquarz, Rauchtopas;

γ) Eisenkiesel, durch Eisenoxyd roth oder Eisenoxydhydrat gelb gefärbter Quarz.

Kryptokrystallische Varietäten sind Hornstein, Kieselschiefer, Jaspis.

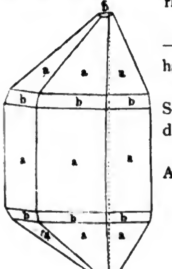
Neben dem Quarz kommt die krystallisirte Kieselsäure in der Natur vor als

b) Tridymit. Dieser wurde von VOM RATH in einem Trachytporphyr von Pachuca in Mexiko entdeckt und findet sich in reichlicher Menge im Trachyt von Stenzelberg im Riesengebirge. Er krystallisirt wie Quarz im hexagonalen System (9) und bildet Combinationen von Prismen und einer Pyramide mit dem Achsenverhältniss 1:1·631 (Fig. 309).



(Ch. 309.) (Ch. 310.)

Nach v. LASAULX (10) und M. SCHUSTER (11) krystallisirt er, wie sein optisches Verhalten zeigt, in Formen des triklinischen Systems, welche jedoch dem rhombischen sehr nahe stehen.



(Ch. 311.)

Der Tridymit tritt — und das ist für ihn charakteristisch — fast immer in Drillingskrystallen auf (Fig. 311), von denen häufig 2 zu einem Zwillingskrystall verwachsen sind (Fig. 310).

Das specifische Gewicht des Tridymits ist = 2·282—2·326. Seine Härte = 7. — Seine Krystalle sind im Verhältniss zu denen des Quarzes stets sehr klein.

Die krystallisirte Kieselsäure ist stets wasserfrei und in Alkalien gar nicht oder nur sehr schwer löslich.

Künstliche Darstellung der krystallisirten Kieselsäure.

1. Durch Schmelzen von Silicaten mit Phosphorsalz (13) oder Borax (14).
2. Alle Hydrate der Kieselsäure werden im Essenfeuer zu krystallinischer, in Kalilauge unlöslicher Kieselsäure (15).
3. Nach langem und starkem Glühen zeigt amorphe Kieselsäure das specifische Gewicht 2·3 und ist in kohlensaurem Natron fast unlöslich, ist also zu Tridymit geworden (16).
4. Ein Gemenge von amorpher Kieselsäure und wolframsaurem Natron auf den Schmelzpunkt des Silbers längere Zeit erhitzt, scheidet Tridymit in dünnen, hexagonalen Blättchen aus (17).
5. Ein Gemenge von kieselsaurer Thonerde und phosphorsaurem Kali oder Natron bei 1000° geschmolzen, scheidet neben Orthoclas Tridymit aus. Bei Gegenwart von Kieselfluormetall entstehen Quarzkrystalle (18).
6. SÉNARMONT beschickte Röhren mit Wasser und Chlorsilicium oder verdünnten Lösungen von kieselsaurem Alkali mit einem geringen Ueberschuss an Salzsäure, oder mit verdünnten Lösungen von kieselsaurem Alkali mit doppelt-kohlensaurem Natron und etwas Auripigment oder Realgar und erhitzte dieselben auf 200—300°. Er erzielte auf diesem Wege kleine, mikroskopische Quarzkrystalle (19). Dasselbe Resultat erreichten FRIEDEL und SARASIN, als sie wässriges kieselsaures Kali bei hoher Temperatur auf Kieselsäuregallerte einwirken liessen (10).
7. KROUSTCHOFF füllte kleine, starkwandige Glaskolben von ca. 150 Cbcm. Inhalt mit dialysirter Kieselsäure von etwa 10§ SiO_2 zur Hälfte an, schmolz dieselben zu und erhitzte mehrere Monate im Sandbade auf 250°. Es resultirten Quarzkrystalle von 1 Millim. Grösse.

   Neben diesen entstanden Orthoklaskrystalle, wenn er die Kieselsäure mit wenig dialysirter Thonerde und Kalihydrat mehrere Monate auf 300° erhitzte (95).
8. MASCHKE erhitzte in Glasröhren eine bei Kochhitze dargestellte Lösung von amorpher Kieselsäure in Natronlauge. Ueber 180° bildete sich Quarz, unter 180° Tridymit (11).
9. Wasser allein wirkt auf Glas bei wochenlangem Erhitzen auf 400° zersetzend ein unter Bildung von Quarzkrystallen (22).

B. Amorphe Kieselsäure

kommt in der Natur als Opal vor, ist immer wasserhaltig, manchmal farblos, gewöhnlich aber gefärbt. Auch der lockere Kieselguhr, der sich namentlich in der Lüneburger Haide findet, ist im Wesentlichen nichts andres als Kieselerde in Form von Diatomeenpanzern.

Die amorphe Kieselsäure bildet ein weisses, rauh anzufühlendes, geschmackloses Pulver, welches in Alkalilauge leicht löslich ist. Das specifische Gewicht ist bei 15·6° 2·20 (23). In chemischer Reinheit lässt sie sich auf folgende Weise erhalten. Man zerkleinert ein beliebiges Silicat so fein wie möglich, — was man am besten dadurch erreicht, dass man es zum Glühen erhitzt, und dann in kaltem Wasser ablöscht, wodurch es zerbrechlich wird und sich pulvern lässt — schmilzt es mit dem 2·5 bis 7fachen Gewicht kohlensauren Natrons bis zum ruhigen Fluss der Masse zusammen, giesst die Schmelze aus und behandelt nach dem Erkalten mit Wasser. Sobald sich beim Stehen die Lösung geklärt hat, giesst man sie allmählich und unter Umrühren in Salzsäure mittlerer Concentration, wobei man zu beachten hat, dass, nachdem alles hinzugegeben, die Flüssigkeit noch stark sauer ist. Letztere verdampft man, nachdem man, wenn nöthig, filtrirt hat, in einer Porcellanschale zur Trockne und befeuchtet den Rückstand wiederholt mit concentrirter Salzsäure. Dadurch gehen etwaige basische Beimengungen, wie Eisenoxyd, Thonerde u. s. w. in die wasserlöslichen Chloride über. Nach einigen Stunden erwärmt man das Ganze mit Wasser und filtrirt. Die durch das Abdampfen zur Trockne unlöslich gewordene Kieselsäure bleibt auf dem Filter, wo sie sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und geglüht wird.

Leitet man Fluorsilicium (s. d.) in Wasser und presst die so erhaltene Kieselgallerte auf einem Colirtuch aus, wäscht sorgfältig, trocknet und glüht, so resultirt ebenfalls chemisch reine Kieselsäure als lockeres, leichtes Pulver.

Die Kieselsäure ist in der durch Sauerstoff angefachten Alkoholflamme, im Kreise einer starken VOLTA'schen Säule, im Knallgasgebläse zu einem farblosen Glase schmelzbar. Mit Hilfe von DEVILLE's Ofen lässt sie sich im Graphittiegel schmelzen, ohne jedoch zu fliessen (24). Im Fluss befindliche Kieselsäure lässt sich wie Glas in Fäden ziehen und erhärtet beim Eintropfen in Wasser zu einer klaren, harten, zähen Masse ohne Risse, die den Schlag des Hammers aushält, ohne zu zerspringen (25).

Mit Wasserdampf scheint sich die Kieselsäure zu verflüchtigen. Als JEFFREYS (26) Wasserdampf in einen Töpferofen, der über den Schmelzpunkt des Gusseisens erhitzt war, leitete, verflüchtigten sich mit dem Wasserdampfe gegen 100 Kgrm. Kieselsäure, einige Pfund hatten sich an der Stelle, an welcher der letztere eintrat, als Schnee abgesetzt. (?) (Analogie der Kieselsäure mit der Borsäure).

C. Gemenge von krystallisirter und amorpher Kieselsäure bilden der Chrysopras, durch Nickeloxydul grün, Carneol roth durch Eisenoxyd, der Feuerstein durch organische Substanzen dunkel gefärbt. Der Achat ist durch die schönen Zeichnungen seiner verschieden gefärbten Schichten ausgezeichnet.

Da das spec. Gew. des Quarzes 2·66, das des Trydymits 2·3 und das der amorphen Kieselsäure 2·1—2·2 ist (s. o.), da ferner krystallinische Kieselsäure in Alkalilauge so gut wie unlöslich, amorphe dagegen leicht löslich ist, da drittens krystallinische Kieselsäure kein Wasser, amorphe aber dasselbe enthält, so hat man nach diesen Kriterien den Gehalt an krystallinischer und amorpher Kieselsäure in solchen Gemengen bemessen.

Verwendung der Kieselsäure: Die in der Natur vorkommende Kieselsäure, bezw. ihre Derivate, finden die mannigfachste technische Verwendung.

Quarz, weisser Sand, Bergkrystall, Feuerstein werden als fast reine Kieselsäure zur Fabrikation von Porcellan und Glas verwendet. (Vergl. Artikel Glas d. Handwörterbuchs Bd. IV, pag. 359.)

Die gefärbten Arten der Kieselsäure werden als Schmucksteine benutzt, welche hauptsächlich in Oberstein und Idar im Nahethal geschliffen werden. Dort befanden sich früher sehr ergiebige Achatbrüche, nach deren Erschöpfung Achate aus Brasilien eingeführt wurden. In neuerer Zeit hat man gelernt, die natürlichen Achate künstlich zu färben oder ihre ursprüngliche Farbe zu verändern. So werden braune oder gelbe Achate und Chalcedone durch starkes Erhitzen in rothen Carneol verwandelt, indem sich das in den ersteren enthaltene Eisenoxydhydrat in rothes Eisenoxyd verwandelt.

Das künstliche Färben von Achaten war schon im Alterthum bekannt. PLINIUS erwähnt, dass in Arabien Achate 7 Tage und 7 Nächte mit Honig gekocht wurden, nachher zeigten sie Adern, Striche und Flecke, wodurch sie sich zum Schmucke eigneten. Das Auskochen mit Honig sollte dazu dienen, die Steine von allem Unreinen zu befreien. In Wahrheit verhielt es sich so, dass das Auskochen mit Honig die Achate nur mit letzterem sättigen sollte. Dann wurden sie mit Schwefelsäure behandelt, wodurch der Honig verkohlte und den Steinen eine dunkle Farbe gab.

Achat und Chalcedon werden ferner zu Reibschalen und Polirsteinen benutzt. Bergkrystall liefert das Material zu dauerhaften und unveränderlichen Gewichtssätzen für chemische Waagen. Kieselschiefer findet Anwendung als Probirstein. Sandstein giebt ein technisches Baumaterial ab. — Die Infusorienerde dient in Folge ihrer leichten, lockeren Beschaffenheit zum Filtriren anstatt des Sandes. Da ihr physikalischer Zustand die Wärmeausstrahlung fast vollständig verhindert, wird sie zur Umhüllung von Dampfröhren benutzt.

Zersetzungen der Kieselsäure.

Durch Einwirkung von Kalium auf Kieselsäure bei Weissgluth entsteht neben kieselsaurem Kalium Siliciumkalium (BERZELIUS).

Bei derselben Temperatur reduciren Strontium, Calcium (27) und Magnesium (28), Kieselsäure, Glas und Porcellan, die letztgenannte Erde zu einem schwarzen oder braunen Gemenge von Siliciummagnesium und kieselsaurem Magnesium (29).

Eisen, Kupfer, Silber zersetzen bei Gegenwart von Kohle in Kohlenoxyd und die entsprechenden Siliciummetalle.

Platin, Ruthenium, Palladium, Iridium reduciren unter denselben Verhältnissen zu Silicium, welches sich mit den Metallen legirt (30).

Legirungen des Siliciums mit Platin erhält man auch, wenn graphitartiges Silicium mit diesem zu voller Rothgluth erhitzt wird. Die Verbindung erfolgt plötzlich und es resultirt ein spröder, in Säuren schwer löslicher Regulus. Dieselbe Verbindung lässt sich leichter herstellen, wenn man amorphes Silicium und Platinschwarz in einem geschlossenen Tiegel unter einer Decke von Kieselfluorkalium erhitzt. — Die Legirung enthält 10 % Silicium (93).

Gold und Silber zeigen keine grosse Affinität gegen Silicium; erst wenn man ein Gemisch von Kieselfluorkalium, Natrium und amorphem Gold oder Silber zusammen auf hohe Temperaturen erhitzt, gewinnt man einen gut geschmolzenen Regulus, der etwa 5 % Silicium enthält (93).

Bringt man in geschmolzenes Gold oder Silber eine kleine Menge einer vorher bereiteten Siliciumlegirung, so löst sich letztere leicht auf, und die so bereitete Legirung, die doch nur äusserst wenig Silicium enthält, ist jetzt fähig, letzteres direkt aufzunehmen. Man kann auf diese Weise gegen 10 % Silicium in die Legirung einführen (93).

Verhalten der Kieselsäure gegen Säuren.

Wässrige Säuren lösen Kieselsäure nicht, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure. Diese wirkt nach der Gleichung ein

$$SiO_2 + 4HFl = SiFl_4 + 2H_2O.$$

Dabei verhält sich die krystallinische Modification anders als die amorphe. Erstere wird von Flusssäure langsam und ruhig ohne Wärmeentwicklung, letztere unter Aufbrausen und oft beträchtlicher Erhitzung gelöst. Diesem Verhalten entspricht die Erfahrung, die man gemacht hat, als man die in der Natur vorkommenden Gemenge von krystallinischer und amorpher Kieselsäure, wie sie unter C, pag. 755, beschrieben sind, der Einwirkung von Flusssäure aussetzte. Dieselben wurden nicht gleichmässig angegriffen, sondern einige Partieen wurden tiefer, andere weniger tief geätzt.

Erstere bestehen aus amorpher, opalartiger, letztere aus krystallinischer, quarziger Kieselerde (31).

Verhalten der Kieselerde gegen Wasser.

In Wasser sind alle Arten der Kieselerde unlöslich. Dagegen bildet letztere mit Wasser eine ganze Reihe von Hydraten.

Kieselsäurehydrate.

Obgleich, wie schon erwähnt ist, die amorphe Kieselerde in der Natur mit Wassergehalt vorkommt, schwankt dieser innerhalb so weiter Grenzen und wird bei so niedriger Temperatur abgegeben, dass man ihn nur als mechanisch anhaftend halten kann.

Von eigentlichen Hydraten sind nur zwei und auch diese nicht mit voller Sicherheit bekannt, die Orthokieselsäure, $H_4SiO_4 = SiO_2 + 2H_2O$, und die Metakieselsäure, $H_2SiO_3 = SiO_2 + H_2O$. Diese sind durch die Darstellung des Kieselsäure-Diäthylesters und Teträthylesters wahrscheinlich gemacht. Ausser diesen sind noch eine ganze Reihe von Hydraten unter besonderen Versuchsbedingungen aufgefunden worden, deren Existenz aber zum mindesten sehr zweifelhaft ist.

Darstellung. Giebt man zu der Lösung eines kieselsauren Alkalis eine Säure, z. B. Salzsäure, so treten je nach den Bedingungen folgende Erscheinungen auf.

Ist die Silicatlösung sehr concentrirt, so fällt bei Zusatz von Salzsäure gallertartiges oder voluminöses, dickflockiges Hydrat aus, das sich in überschüssiger Säure oder beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr auflöst.

Aus verdünnten Lösungen fällt tropfenweise zugesetzte Salzsäure noch einzelne Flocken, setzt man aber einen Ueberschuss der Säure auf einmal zu oder giesst die verdünnte Lösung des kieselsauren Alkalis in die überschüssige Säure, so bleibt die Lösung klar.

Bei noch grösserer Verdünnung wird auch zu Anfang nichts ausgeschieden, doch erstarrt dann das Ganze nach dem Neutralisiren oder Uebersättigen mit Säure, oder beim Stehen zu einer durchsichtigen Gallerte, die mit Wasser verdünnt Flocken abscheidet.

Ist die Lösung ganz stark verdünnt, so bleibt sie nach rascher Vermischung mit der Säure oft Wochen und Monate klar und gesteht erst dann zur Gallerte (34, 35).

Aber auch in weit concentrirteren Lösungen von kieselsaurem Alkali erhält man durch Salzsäure keine Fällung von Kieselsäuregallerte, wenn man, wie schon bei verdünnteren

Lösungen erwähnt, verfährt: Man giesst die Silicatlösung auf ein Mal in die Salzsäure oder umgekehrt, letztere in die concentrirte Alkalilösung. Selbst wenn man nachher die überschüssige Salzsäure neutralisirt, scheidet sich noch keine Gallerte aus, ein Beweis, dass es nicht die Salzsäure ist, welche die Lösung bewirkt. Dagegen tritt das gelatinöse Erstarren mit der Zeit beim Stehen, oder wenn die Flüssigkeit neutral ist, beim Erwärmen ein (86).

Wenig überschüssige Säure verzögert, viel befördert die Bildung der Gallerte (MASCHKE).

Eine mit Säure übersättigte Lösung bleibt beim Erhitzen unverändert (KARSTEN). Aus ihr schlagen Ammoniak, kohlensaures Ammon, Kali, Natron einen Theil des Hydrats als Gallerte nieder.

Versetzt man die Lösung in einem verschlossenen Gefäss mit so viel kohlensaurem Ammoniak, dass die Salzsäure neutralisirt wird und nur freie Kohlensäure in der Flüssigkeit bleibt, so hält diese das Hydrat gelöst, dasselbe fällt aber sofort aus, wenn man die Kohlensäure entweichen lässt (37).

Wie die Salzsäure wirken auch andere Säuren, selbst Kohlensäure. Leitet man letztere in eine Silicatlösung bis zur neutralen Reaction, so scheidet sich entweder sofort, oder beim Stehen Kieselsäuregallerte aus. Diese Ausscheidung ist dabei so vollständig, dass das Filtrat in 100 Grm. nur 0·00306 Grm. Kieselerde gelöst enthält (38).

Auch an der Luft zieht eine Kieselsäurelösung Kohlensäure an und gesteht innerhalb 14 Tagen zur Gallerte, die nach einigen Monaten so hart wird, dass sie Glas ritzt (39).

Borsäure, schweflige Säure, Weinsäure, Citronensäure wirken ebenfalls zersetzend. Brom und Chlor, aber nicht Jod, fällen Wasserglaslösung.

Ammoniaksalze bewirken Hydratabscheidung, indem ihre Säure das Alkali sättigt, während Ammoniak frei wird. Ist eine Wasserglaslösung so stark verdünnt, dass Säuren keine Fällung hervorrufen, so bewirken einige Tropfen kohlensauren Ammoniaks oder Salmiaks noch ein Opalisiren, bezw. nach einer Stunde Bildung von Gallerte (40).

Kali- und Natronsalze, besonders die Chloralkalien und essigsauren Alkalien, Baryt-, Strontian-, Kalkwasser, Thonerde, Bleioxyd (41, 42, 43), Kupfer- und Eisenvitriol, essigsaures Bleioxyd, Silbernitrat (DOVERI), basisch kohlensaures Zink, kohlensaures Manganoxydul, Bleiglätte, kohlensaures Bleioxyd bringen in Wasserglaslösungen Fällungen hervor (44).

Dampft man die auf eine der beschriebenen Arten erhaltene Lösung von Kieselsäurehydrat ein, so gelatinirt dieselbe bei einer gewissen Concentration, und zerfällt, zur vollständigen Trockne gebracht, zu einem in Wasser und Säuren unlöslichen Pulver.

In den Lösungen der Kieselsäuregallerte ist das Hydrat $Si(OH)_4$, die Orthokieselsäure, anzunehmen. Diese Gallerte ist in Alkalilauge, verdünnten Säuren, kohlensäurehaltigem Wasser und in Wasser löslich. Ueber letztere Löslichkeit schwanken die Angaben.

Aus mit Hilfe von Fluorsilicium dargestelltem Kieselsäurehydrat (s. u.) lösen 100 Thle. Wasser $0·0137 \cdot SiO_2$ (45). Aus Kieselsäurehydrat, welches durch Kohlensäure aus Alkalisilikaten gefällt ist, lösen 100 Thle. Wasser 0·021 Thle. SiO_2 (46), bei mehrtägiger Berührung 0·09 Thle. SiO_2 (77).

Das Vermögen des Wassers allein oder des kohlensäurehaltigen Wassers, die aus Verbindungen tretende Kieselsäure zu lösen, giebt einen Anhaltspunkt für die Erklärung des Vorkommens der Kieselsäure in der Natur. Wie schon erwähnt, hält fast jedes Quell- und Brunnenwasser Kieselsäure in Lösung, wovon man sich überzeugen kann, wenn man dasselbe mit Salzsäure angesäuert zur Trockne verdampft und dann mit Wasser behandelt. Es bleibt ein Rückstand von Kieselsäure. Der Gehalt an letzterer kommt daher, dass im Erdinnern Silicate, sei es durch Wasser oder durch Kohlensäure, bezw. sonstige saure Gase zersetzt werden. Aus diesem Grunde sind in den kieselsäurehaltigen Wässern auch immer kohlensaure Alkalien und andere Alkalisalze gelöst. Die aus den Silicaten der Ackererde, wahrscheinlich durch Kohlensäure abgeschiedene Kieselsäure geht in wässriger Lösung in die Pflanzen ein, und die kieseligen Versteinerungen sind unter Mitwirkung von kieselsäurereichem Wasser auf die orga-

nischen Substanzen entstanden. Achat, Chalcedon, Opal und wohl auch der meiste Quarz haben sich aus wässriger Lösung der Kieselsäure ausgeschieden (61).

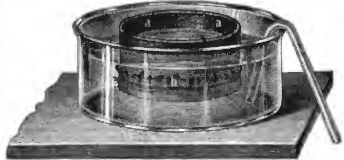
Alle Kieselsäurelösungen, wie sie nach obigen Reactionen entstehen, sind mehr oder minder durch Chlorkalium oder Chlornatrium verunreinigt. Es gelingt aber auch, auf folgenden Wegen reine, wässrige Lösungen zu erzielen, die concentrirter als eben angegeben sind.

1. Leitet man Fluorsilicium in Wasser (vergl. pag. 747), presst die so entstandene Kieselgallerte gut aus und wäscht sie, indem man sie im Colirtuche längere Zeit in Wasser eintauchen lässt, so kann man aus ihr reine Kieselsäurehydratlösung erhalten (Fuchs).

2. Lockere, aus sehr verdünnter Silicatlösung durch Salzsäure oder Kohlensäure erhaltene Kieselsäuregallerte wäscht man sorgfältig mit kaltem Wasser in einem Verdrängungsapparate, in welchem sie immer mit Wasser bedeckt ist, oder indem man sie im Colirtuche in öfter erneuertes destillirtes Wasser hängt, aus, mischt sie mit dem gleichen Volum Wasser und kocht unter Ersatz des verdampfenden Wassers 12 bis 16 Stunden lang. Der grösste Theil der Gallerte löst sich auf. Die filtrirte Lösung kann man im Kolben durch Einkochen so weit concentriren, dass sie über 6 % Kieselsäure enthält. Durch Verdunsten über Schwefelsäure wird sie dickflüssig, ölig, wobei ihr Gehalt an Kieselsäure auf 10 % steigt. Je nach der Concentration ist sie mehr oder weniger milchweiss, mit gelbrother Farbe opalisirend (48).

3. Kieselsäuregallerte, möglichst gereinigt, im Autoclaven für sich erhitzt, verflüssigt sich unter Bildung einer Lösung von 2·5 % SiO_2 (49).

4. Durch Dialyse: Man construirt einen Dialysator auf folgende Weise (Fig. 312): Aus einem 2 bis 3 Zoll breiten, 1 bis 1½ Fuss langen Streifen einer Guttaperchaplatte macht man einen Kreis, indem man die durch Erwärmen erweichten Enden aneinander schweisst. Durch Ueberspannen von nassem Pergamentpapier und Befestigen desselben mit Bindfaden bildet man aus dem Kreise ein siebförmiges Gefäss, dessen Boden aus Pergamentpapier besteht. In dieses Gefäss giesst man die zu dialysirende Flüssigkeit und setzt es auf wiederholt zu erneuerndes Wasser. Die Krystalloïde gehen durch das Pergamentpapier, die Colloïde bleiben in der Flüssigkeit auf dem Dialysator in Lösung zurück. —



(Ch. 312.)

In den so dargestellten Dialysator bringt man eine Lösung von 112 Grm. kieselsaurem Natron und 67·2 Grm. wasserfreier Salzsäure im Liter. Durch das Pergamentpapier diffundiren Chlorwasserstoffsäure und Chlornatrium mit ganz wenig Kieselsäure, während auf dem Dialysator eine in Folge osmotischer Wirkung auf 1235 Cbcm. verdünnte Lösung von Kieselsäure zurückbleibt, die keine Chlorreaction mehr giebt.

Bei einem Gehalt an Kieselsäure von 4·9 % lässt sie sich in einem Kolben kochen und einengen, und ist bei 14 % Kieselsäure noch klar, farblos, dünnflüssig (50). Sie reagirt sauer und zwar etwas stärker als Kohlensäure, ist geschmacklos, verursacht aber im Munde ein langanhaltendes, unangenehmes Gefühl.

Die durch Dialyse gewonnene Lösung enthält die Kieselsäure in colloïdaler Form, als Hydrosol, sie erstarrt unter verschiedenen Bedingungen durch Abscheidung der gelösten Kieselsäure als Gallerte, oder »das Hydrosol geht in Hydrogel über« (Graham). Dieser Uebergang erfolgt beim Stehen, schneller Him Erwärmen, oder wenn die Lösung schon concentrirt ist. Eine 10—12 proc. Lösung gelatinirt beim Erhitzen sofort, bei Zimmertemperatur nach wenigen

Stunden. Eine 5- bis 6proc. Lösung hält sich 5 bis 6 Tage, eine 2proc. 2 bis 3 Monate, eine 1proc. 2 Jahre und länger. Kurz vor dem Erstarren zur Gallerte verdickt sich die Flüssigkeit zum Oel, sie wird schwach opalisirend und gesteht dann unter Temperaturerhöhung zur Gallerte. — Die verdünnte Lösung, an der Luft erhitzt, bildet am Rande des Gefässes einen Ring von unlöslicher Kieselsäure, von dem aus das Ganze gelatinirt. Im Vacuum über Schwefelsäure bei 15° dem Verdunsten überlassen, scheidet sie ein glänzendes, durchsichtiges, wasserunlösliches Glas aus, das nach der Analyse ein Hydrat von der Formel H_2SiO_3, also Metakieselsäure, ist.

Das Gerinnen der colloïdalen Kieselsäure wird durch indifferente Körper wie Graphitkohle u. a., durch Lösungen kohlensaurer- und Erdalkalien selbst in Verdünnungen von 1:10000, ferner durch Einleiten von Kohlensäure beschleunigt. Dieselbe Wirkung üben niedere Temperaturen aus. LJUBAWIN (94) liess eine colloïdale Lösung von Kieselsäure 2 Tage bei einer Kälte von —7 bis —10° stehen, eine andere gleiche bei Zimmertemperatur. Beide Lösungen hielt er dann noch 2 Tage im Zimmer und filtrirte. In der aufgethauten Lösung hatten sich 96·96 % SiO_2 ausgeschieden, in der anderen nur 0·72 %.

Weingeist bringt in der Lösung keine Fällung hervor. Salzsäure giebt der Lösung Beständigkeit, ebenso ein geringer Zusatz von Alkalilauge. Erhitzt man die durch Gerinnung colloïdaler Kieselsäure entstandene Gallerte mit schwach alkalischem Wasser, so wird sie wieder flüssig. 1 Thl. NaOH in 10000 Thln. Wasser löst bei 100° in 1 Stunde 200 Thle. wasserfreie Kieselsäure.

Diesen von GRAHAM gemachten Angaben stehen die folgenden gegenüber.

Die durch Dialyse erhaltene Kieselsäurelösung schmeckt etwas zusammenziehend, röthet nicht Lackmus.

Schon bei 10 % SiO_2 ist sie dickflüssig. — Die Lösung kann beliebig lange aufbewahrt werden. — Alkohol fällt aus 5proc. Lösung einen Theil der Kieselsäure als zartes Pulver (51). Concentrirte Salzsäure coagulirt (MASCHKE).

5. Trägt man Schwefelsilicium (s. u.) in Wasser ein, so entweicht unter Aufbrausen Schwefelwasserstoff und es bleibt eine Lösung von Kieselsäure in Wasser zurück. Diese ist sehr beständig, kann in verdünntem Zustande monatelang aufbewahrt werden, ohne zu gelatiniren, gerinnt aber beim Erhitzen, Abdampfen oder auf Zusatz von Alkalisalzen (52).

Verhalten der Kieselsäurehydratlösungen beim Eintrocknen:

Die Kieselgallerte trocknet an der Luft zu knorpelig-brüchigen Massen, zuletzt zu durchscheinenden, theilweise auch durchsichtigen Stücken von opalhaltigem Bruch ein (53).

Beim langsamen Verdunsten einer durch Dialyse erhaltenen Kieselsäurelösung erhielt KÜHN einen Rückstand von opalartigem Aussehen und grosser Porosität, welcher in Wasser unlöslich war. Schwach geglüht gab er Wasser ab und sah dann dem Opal sehr ähnlich. Höherer Temperatur ausgesetzt, wurde er weiss, undurchsichtig und pulverig (51).

OTTO reinigte Kieselsäuregallerte durch Auslaugen mit Wasser und liess freiwillig verdunsten. Unter bedeutender Verminderung des Volumens hinterblieb ein glasiger Rückstand, der Glas ritzte. Dieselbe Erfahrung machte FREMY, als er die aus Schwefelsilicium gewonnene Hydratlösung im Vacuum verdunstete.

Die so überaus zahlreichen Versuche, durch Trocknen unter den mannigfachsten Bedingungen Hydrate von bestimmter Zusammensetzung zu erzielen, haben zu keinem befriedigenden Resultate geführt.

Die Kieselsäure besitzt eine ausserordentliche Neigung, Wasser aus der Luft anzuziehen; daher die Menge jenes von letzterer abhängig ist. Staubig trockne Kieselsäure kann bis zu 55·7 % Wasser (für $4H_2O$ berechnet 54·54 %) enthalten, ohne sich feucht anzufühlen oder anzuhängen. Bei verändertem Feuchtigkeitszustande der Luft kann der Wassergehalt in einigen Tagen bis auf $1\frac{1}{2}H_2O$, über Schwefelsäure bis $\frac{1}{2}$, beim Erhitzen auf 100° bis $\frac{1}{3}H_2O$ sinken, doch werden in gesättigt feuchter Luft in 7 Tagen bis zu 56 % Wasser wieder aufgenommen. — Nach dem Glühen vermag die Kieselsäure nur noch 2·8 bis 3·1 % H_2O zu absorbiren (54).

Wie schon erwähnt, erhielt GRAHAM (55) beim Eindunsten seiner Kieselsäurelösung ein Hydrat von 22 % H_2O. In Gestalt einer durchscheinenden Masse gewann es EBELMEN (56), als er Kieselsäureäther $Si(OC_2H_5)_4$ sich an feuchter Luft zersetzen liess: $Si(OC_2H_5)_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4C_2H_6O$. Dieses Hydrat entspricht also der Metakieselsäure.

FREMY fällte aus Silikaten durch Kohlensäure und aus Fluorsilicium durch Wasser ein Hydrat, das nach dem Trocknen im Vacuum 16·2 bis 16·8 % H_2O enthielt. Dieser Wassergehalt würde auf die Formel $3SiO_2 + 2H_2O = Si_3O_8H_6$ schliessen lassen, welche 16·67 % H_2O verlangt (57).

Das aus Fluorsilicium ausgeschiedene Hydrat enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure während 30 Tagen 9·1 bis 9·6 % H_2O, was für die Formel $3SiO_2 + H_2O = Si_2O_7H_2$ spräche (verlangt: 9·09) (58), aber ebenso dargestellt und 118 bis 140 Tage getrocknet, 6·13 % H_2O, was die Formel

$$9SiO_2 + 2H_2O = Si_9H_4O_{20}$$

rechtfertigte (Theorie 6, 24).

FUCHS trocknete 18 Tage bei 100° auf dem Wasserbade und fand 6·63 bis 6·96 %, was auf die Formel $4SiO_2 + H_2O = Si_4O_9H_2$ schliessen lässt, welche 6·98 % verlangt.

Nach 4 bis 5 wochenlangem Trocknen im Luftstrom bei 100° enthält Kieselsäure (aus Fluorsilicium) 4·47 %, bei 130 bis 140° ebensoviel, bei 180° bis 200° 4·19 % H_2O. Diese Werthe entsprechen ungefähr der Formel $6SiO_2 + H_2O = Si_9O_{13}H_2$ (Theorie 4·76) (GOTTLIEB, MERZ).

MERZ beobachtete, dass Kieselsäuregallerte (aus Fluorsilicium) nach sechswöchentlichem Trocknen an der Luft bei 20 bis 25° noch 13·1 bis 13·5 % Wasser enthielt. Die Menge desselben verringerte sich zwar beim Liegen über Schwefelsäure, wurde aber an der Luft wieder aufgenommen. Diese Daten machen die Formel $2SiO_2 + H_2O = Si_2O_5H_2$ wahrscheinlich (60).

Alle diese Angaben jedoch erlauben keine Schlüsse auf die Sättigungscapacität der Kieselsäure.

Verhalten der Kieselerde gegen Alkalien.

Die Oxydhydrate und die kohlensauren Salze der Alkalimetalle erleiden bei schwachem Glühen mit Kieselerde Zersetzung; bei höherer Temperatur auch die salpetersauren und Schwefelalkalien. Produkte dieser Zersetzungen sind die kieselsauren Alkalien, Wasserglas genannt.

Diese sind im Gegensatz zu allen übrigen Silicaten in Wasser löslich.

Die in der Natur vorkommende, wie künstlich dargestellte Kieselsäure verhält sich beim Schmelzen mit kohlensauren Alkalien und Alkalihydraten ganz gleich.

Andere Verhältnisse finden aber beim Kochen mit letzteren statt. Ungeglühte amorphe Kieselsäure, namentlich solche aus Fluorsilicium, löst sich äusserst leicht in kochendem, kohlensaurem Kali. Fast dieselbe Löslichkeit besitzt die

amorphe Kieselerde nach dem Glühen, sowie der Opal, und die nach dem Schmelzen gepulverte Kieselerde. Aeusserst schwer löst sich Quarzpulver. In kalter Kalilauge ist letzteres gar nicht löslich, von kochender wird es nur wenig und äusserst langsam angegriffen. Die Gemenge von krystallinischer und amorpher Kieselsäure, wie z. B. Chalcedon und Achat, geben, je mehr sie von letzterer Modification enthalten, desto mehr an kohlensaures oder reines Alkali ab, so dass man daraus das Verhältniss zwischen quarziger und opalartiger Kieselsäure in ihnen bestimmen kann. — Kieselsaure Alkalien werden auch erhalten, wenn man andere Alkaliverbindungen mit Kieselsäure unter geeigneten Bedingungen zusammenbringt. Da die Kieselsäuresalze sich gleich den Borsäure- und Phosphorsäuresalzen durch grosse Feuerbeständigkeit auszeichnen, so ist die Kieselsäure im Stande, alle Säuren, selbst viel stärkere als sie selbst ist, wie z. B. Schwefelsäure, aus ihren Verbindungen bei Glühhitze auszutreiben, wenn eben diese Säuren nicht so feuerbeständig sind, nicht so hohe Temperatur ertragen, ohne sich zu verflüchtigen oder zu zersetzen, wie die Kieselsäure.

Verhalten der Kieselerde gegen alkalische Erden, Erden, Erzmetalloxyde.

Nur die Alkalisilicate sind in Wasser löslich. Die Silicate der alkalischen Erden, Erden und Erzmetalloxyde können daher durch Wechselzersetzung mittelst Lösungen von kieselsaurem Alkali erhalten werden, oder man setzt ein Gemenge von Kieselsäure mit Basen, Hydraten, kohlensauren und anderen Salzen derselben einer genügend hohen Temperatur aus.

Künstliche Darstellung der Silicate.

1. Durch Mischen der Bestandtheile mit Borsäure und Erhitzen dieser Mischungen im Porcellanofen, bis die Borsäure verdampft ist. (Smaragd, Olivin, Enstatit) (62).

2. Durch die gleiche Behandlung einer Mischung der Substanz mit kohlensaurem Alkali oder durch Einwirkung von Kalk auf geschmolzene borsaure und kieselsaure Salze bei starker Glühhitze (Anorthit, Labrador, Oligoklas) (63, 64).

3. Lässt man bei Glühhitze den Dampf des Fluoraluminiums auf Kieselsäure, oder Kieselfluorwasserstoffgas auf Thonerde wirken, so entstehen Krystalle von kieselsaurer Thonerde (Zirkon, Disthen) (65, 66).

4. Lässt man bei schwacher Rothgluth Wasserdampf und Chlorsilicium mit Magnesium zusammentreten, so wird Enstatit, bei Anwendung von Aluminium statt des Magnesiums wird krystallinische kieselsaure Thonerde oder bei Gegenwart von Kali Leucit erhalten (67).

5. Durch Schmelzen eines Gemenges von Thonerde und Kieselsäure mit einem wolframsauren oder vanadinsauren Alkali. Ist das Alkali Kali, so wird Orthoklas oder bei Ueberschuss an Thonerde Leucit, ist es Natron, so wird Albit erhalten. Lithion liefert Petalit (68).

6. Erhitzt man neutrales Kaliumvanadat mit einer Mischung von 1 Mol. Thonerde und 6 Mol. Kieselsäure ohne Zusatz von Kaliumcarbonat, so erhält man Krystalle von Orthoklas (99).

7. Ein inniges Gemenge von 4·8 Grm. Kieselsäure, 1·5 Grm. Beryllerde, 20 Grm. Lithiumvanadat und 1·5 Grm. Lithiumcarbonat werden in einem in einer Muffel stehenden Platintiegel 15 Tage auf 600—700° erhitzt. In der krystallisirten Masse findet man ein Haufwerk von Krystallen des Phenacits

Quarzes, Tridymits, Lithionfeldspathes. Durch Behandlung mit Wasser und verdünnter, kalter Flusssäure kann man den Phenacit vollständig isoliren (100).

8. 12·506 Grm. Kieselsäure, 3·58 Grm. Thonerde, 2·640 Grm. Beryllerde und 0·6 Grm. Chromoxyd werden in einem Platintiegel mit 92 Grm. saurem Lithiummolybdat (2·5 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. Li_2O) bedeckt und das Ganze in einer Muffel bei schwacher Rothgluth erhitzt, die zum Schmelzen des Molybdats eben erforderlich ist. Nach 24 Stunden erhöht man die Temperatur auf 800° und erhält sie constant 14 Tage lang. Durch einfache Behandlung mit Wasser zerfällt die Schmelze und lässt beinahe alle Smaragdkrystalle isolirt erhalten (100).

Theorie der Silicate.

Alle Silicate leiten sich von dem Kieselsäurehydrat SiO_3H_2 oder von Polykieselsäuren der allgemeinen Formel $SiO_2 + yH_2O$ ab. Letztere sind mit den condensirten Phosphorsäuren vergleichbar und lassen sich von dem einfachen Hydrat $OSi{<}^{OH}_{OH}$ so ableiten, dass man sich die OH-Grupppen durch den Rest OSiO(OH) ersetzt denkt. Ist nur eine OH-Gruppe derartig vertreten, so erhält man die Dikieselsäure $O = Si{<}^{HO}_{O \cdot SiO \cdot (OH)}$, tritt für beide je ein solcher Rest ein, die Trikieselsäure:

$$O:Si{<}^{O \cdot Si \cdot O(OH)}_{O \cdot Si \cdot O(OH)}.$$

In den letzteren beiden kann der an Silicium gebundene Sauerstoff durch Hydroxyl ersetzt werden, wodurch man zu Hydroxylsäuren folgender Constitution gelangt:

$$OSi{<}^{OH}_{O \cdot SiO \cdot OH} \qquad OSi{<}^{OH}_{OSi(OH_3)} \qquad (OH)_2Si{<}^{OH}_{O \cdot Si(OH)_3}.$$

Dikieselsäure — Hydroxylsäuren der Dikieselsäure

$$OSi{<}^{O \cdot SiO(OH)}_{O \cdot SiO(OH)} \qquad OSi{<}^{OSi(OH)_3}_{OSi(OH)_3} \qquad (OH)_2Si{<}^{OSi(OH)_3}_{OSi(OH)_3}.$$

Trikieselsäure — Hydroxylsäuren der Trikieselsäure.

Denkt man sich in den eben angeführten Siliciumsäuren den Wasserstoff durch Metalle ersetzt, so hat man ein Bild von der Constitution der Silicate, deren einige hier angeführt werden sollen (69).

Den Monosilicaten liegen die hypothetischen Säuren $Si(OH)_4$ und $SiO(OH)_2$ zu Grunde. Von ihnen werden abgeleitet:

$$\text{Olivin} = Si{<}^{O>Mg}_{O>Mg} \quad (Si(O_2Mg)(O_2Mg))$$

$$\text{Zirkon} = Si{<}^{O}_{O}{>}Zr \quad (Si(O_4)Zr)$$

$$\text{Chondrodit} = Si{<}\begin{matrix} O - Mg \\ O - Mg \end{matrix}{>}O,\ {<}^{O}_{O}{>}Mg$$

$$\text{Andalusit} = Si{<}\begin{matrix} O - AlO \\ O \\ O - Al \\ O \end{matrix}$$

$$\text{Enstatit} = Si \begin{array}{l} =O \\ -O \\ -O \end{array} > MgO$$

$$\text{Wollastonit} = Si \begin{array}{l} =O \\ -O \\ -O \end{array} > Ca$$

$$\text{Leucit} = \left(Si \begin{array}{l} =O \\ -O \\ -O \end{array} \right)_4 Al_2K_2.$$

Die Disilicate lassen sich ableiten von der schon erwähnten Dikieselsäure und ihren Hydroxylsäuren:

$$\text{Petalit} = Si \begin{array}{l} =O \\ -ONa \\ -O \cdot SiO \cdot OLi \end{array}$$

$$\text{Okenit} = Si \begin{array}{l} =O_2Ca \\ -OH \\ -O \cdot Si(OH)_3 \end{array}$$

$$\text{Serpentin} = Si \begin{array}{l} =O_2Mg \\ -O \\ -O \cdot SiO_3 \end{array} > Mg_2$$

Die Trisilicate sind Derivate der Trikieselsäure und ihrer Hydroxylsäuren:

$$\text{Orthoclas} = Si \begin{array}{l} =O \\ -O \cdot Si \cdot OK \\ -O \cdot Si \cdot O_3Al \end{array}$$

$$\text{Prehnit} = Si \begin{array}{l} =O_2Ca \\ -O \cdot Si < \begin{array}{l} O_2Ca \\ OAlO \end{array} \\ -OSiO_3Al \end{array}$$

$$\text{Aluminiumepidot} = Si \begin{array}{l} =O_2Ca \\ -OSiO \begin{array}{l} -OCa(OH) \\ -OAlO \\ -OAlO \end{array} \\ -OSiO_3Al \end{array}$$

P. Groth führt die Silicate auf eine ganz beschränkte Zahl von Kieselsäuren, auf die einfachsten zurück. Er macht dafür geltend, dass eine Theorie dann bevorzugt werden müsse, wenn sie sich durch Einfachheit vor allen übrigen auszeichnet. Denn Verbindungen von einfacher chemischer Structur sind bei weitem beständiger als complicirtere, und Mineralien zeichnen sich ja durch grosse Stabilität aus. Ausserdem aber sprechen die Bildungsverhältnisse in der Natur für eine möglichst einfache chemische Constitution (Clarke). Kommt nun noch hinzu, dass die krystallographischen Eigenschaften, die chemische Natur des Umwandlungsproduktes des Minerals u. s. w. für die möglichst einfachste Constitution sprechen, so wird die Annahme einer solchen zur Gewissheit.

Von dieser Ansicht ausgehend, leitet Groth die Silicate von den einfachsten Derivaten des normalen Silicium-Hydroxyds ab. Da die Ortho- und Metakieselsäure in freiem Zustande existenzfähig sind, so wird keine andere Kieselsäure von komplicirterer Structur mit Basen so leicht neutrale Salze bilden, als jene. Das Experiment hat diese Ansicht bestätigt. Oxyde zweiwerthiger Metalle, wie Magnesium, Mangan mit Kieselsäureanhydrid in Quantitätsverhältnissen, welche zwischen denen eines neutralen Ortho- und Metasilicats intermediär sind und dem Salz einer complicirteren Säure entsprechen, unter geeigneten Bedingungen in Reaction gebracht, lassen niemals letzteres Salz entstehen, sondern das Produkt ist ein Gemisch zweier Salze, von denen eins genau der Formel eines neutralen Orthosilicats, das andere die eines ebensolchen Metasilicats be-

sitzt. Dieselbe Erscheinung tritt bei Eisen und Calcium ein und ist auch in der Natur beobachtet worden.

Eine Verbindung, in welcher zwei- und dreiwerthige Metalle zu gleicher Zeit auftreten, muss natürlich, je nachdem ein Ortho- oder Metasilicat vorliegt, das Radical SiO_4 — bezw. SiO_3 — mehrere Mal enthalten. So verdienen z. B. folgende Formeln des Barsowits und Kalkthongranats vor allen anderen wegen ihrer Einfachheit den Vorzug:

```
Barsovit                    Granat

     /O\                       /O\
Si  <-O— Al                  /-O> Ca
     \O/                  Si <-O\
     \O\                      \O— Al
       > Ca                   /O/
     /O/                  Si <-O\
     /O\                      \O> Ca
Si  <-O— Al                   \O\
     \O/                       O— Al
                              /O/
                          Si <-O\
                              \O> Ca
```

Die Nothwendigkeit der Existenz der basischen Salze geht daraus hervor, dass sehr viele Silicate mehr Metallatome enthalten, als es der Formel SiO_4R_4 (R einwerthig) entspricht. Deshalb müssen solche Silicate die Metalle entweder in sauerstoffhaltigen Gruppen (wie AlO u. s. w.) oder deren Valenzen z. B. durch Hydroxyl gesättigt [M(OH) oder $M(OH)_2$] enthalten. In der That lässt sich eine grosse Reihe hierher gehöriger Mineralien in ganz ungezwungener Weise als basische Salze der Meta- oder Orthokieselsäure erklären. So trägt z. B. keine andere Formel den Erscheinungen beim Gehlenit und Kieselzinkerz besser Rechnung als folgende:

```
Gehlenit                        Kieselzinkerz

     /O — A = O                    //O
    /-O\                        Si —O — Zn — OH
Si <    > Ca                       \O — Zn — OH
    \-O/
     \O\
        > Ca
     /O/
    /-O\
Si <    > Ca
    \-O/
     \O — Al = O
```

Der Gehlenit ist also ein Derivat der Ortho-, das Kieselzinkerz ein solches der Metakieselsäure.

Mineralien von gleicher empirischer Zusammensetzung lassen sich sowohl von der einen wie von der anderen Säure ableiten. So z. B. das Salz SiO_5Al_2 welche Formel sowohl dem Andalusit wie Disthen zukommt. Zur Entscheidung, welches von beiden das Ortho-, welches das Metaderivat ist, dient der grosse Unterschied in der Zersetzbarkeit beider. Dem Andalusit muss die Strukturformel

```
     /O\
    /-O— Al
Si <
    \-O/
     \O — Al = O
```

zukommen. Denn die Erfahrung hat gelehrt, dass von den beiden kieselsauren Salzen eines Metalls das metasaure schwerer zersetzbar ist, als das Orthosilicat.

Der Andalusit ist aber leichter zersetzbar als der Disthen, so dass für letzteren nur die Formel

$$Si \begin{array}{l} =O \\ -O-Al=O \\ -O-Al=O \end{array} \quad \text{oder} \quad Si \begin{array}{l} =O \\ -O-Al \\ \quad\;\; \mid\mid \\ \quad\;\; OO \\ \quad\;\; \mid\mid \\ -O-Al \end{array}$$

übrig bleibt.

Bestätigt wird diese Ansicht dadurch, dass es bei der Umwandlung des Andalusit in Glimmer gelingt, das AlO mehrerer Andalusitmoleküle theils durch K, theils durch H zu ersetzen. Denn das nur mit einer Valenz gebundene Aluminiumatom muss nach obiger Formel labiler sein als das andere.

Diejenigen Silicate, welche erst bei sehr hoher Temperatur Wasser abgeben, lassen gar keine andere Auffassung, wenn man nicht einen Zwang ausübt, zu, als dass sie saure Salze der einfachsten Kieselsäuren sind. Der Dioptas, von der Zusammensetzung SiO_4CuH_2, muss angesehen werden als $Si(OH)_4$, in welchem 2 HAtome durch Cu ersetzt sind. Die andere noch mögliche Annahme, $SiO_3Cu \cdot H_2O$, lässt das Wasser als Krystallwasser erscheinen, welches schon früher als bei Glühhitze weggehen würde.

Von der Meta- und Orthokieselsäure leiten sich weitere Kieselsäuren durch Austritt von Wasser ab. Die einfachsten sind die Metakieselsäure

$$\begin{array}{l} Si \begin{array}{l} =O \\ -OH \end{array} \\ \mid \\ O \\ \mid \\ Si \begin{array}{l} -OH \\ =O \end{array} \end{array}$$

und die Orthodikieselsäure

$$\begin{array}{l} Si \begin{array}{l} -OH \\ -OH \\ -OH \end{array} \\ \mid \\ O \\ \mid \\ Si \begin{array}{l} -OH \\ -OH \\ -OH \end{array} \end{array}$$

auf welche sich wieder eine grosse Reihe von Silicaten zurückführen lässt, wie z. B. der Barysilit, $Si_2O_7Pb_3$, Cordierit, $Si_8O_{28}Al_6Mg_2$, als neutrale Salze, der Bertrandit als basisches Salz, der Pikrosmin, $Si_2O_7Mg_2H_2$, als saures Salz der Orthodikieselsäure, Titanit, $SiTiO_5Ca$, Petalit, $Si_4O_{10}AlLi$, als Salze der Metadikieselsäure.

Die Annahme der Trikieselsäure schon hält Groth für entbehrlich. Man kann die Mineralien der Feldspathgruppe ganz gut als Salze der Metadikieselsäure und Metakieselsäure auffassen, welch' letztere dadurch verbunden sind, dass ein Metall den Wasserstoff beider ersetzt. So würde die Formel für den Feldspath folgende sein:

$$\begin{array}{l} Si \begin{array}{l} =O \\ -O-Al \begin{array}{c} <O> \\ <O> \end{array} Si=O \end{array} \\ \mid \\ O \\ \mid \\ Si \begin{array}{l} -O-K \\ =O \end{array} \end{array}$$

Diese Auffassung steht im Einklang nicht nur mit der Entstehung des Feldspaths aus unzweifelhaften Metasilicaten wie Leucit und Analcim, sondern auch mit der gewöhnlichen Zersetzung desselben, der Kaolinisirung, denn bei dieser

entsteht ein Silicat, in welchem nach dem Vorhergehenden die gleiche Atomgruppe

$$\begin{array}{l} Si\begin{array}{l}\diagup O \\ \diagdown O - Al = \end{array} \\ \;| \\ O \\ \;| \end{array}$$

anzunehmen ist.

Im Uebrigen muss auf die Originalabhandlung (70) verwiesen werden.

F. W. Clarke (91) vertritt die Ansicht, dass die Zusammensetzung der natürlichen Silicate eine einfache sei, weil dieselben sehr beständige Verbindungen darstellen, gering an Zahl sind und weil unter verschiedenen Umständen aus Lösungen und Schmelzflüssen die gleichen Verbindungen hervorgehen. Als Beispiele der vom Verfasser aufgestellten Strukturformeln seien folgende angeführt.

$$Al\begin{array}{l}\diagup O\cdot SiO_3 \equiv Al \\ - O\cdot SiO_3 \equiv Al \\ \diagdown O\cdot SiO_3 \equiv Al\end{array} \qquad Al\begin{array}{l}\diagup O\cdot SiO_3 \equiv (AlO)_3 \\ - O\cdot SiO_3 \equiv Al \\ \diagdown O\cdot SiO_3 \equiv Al\end{array} \qquad Al\begin{array}{l}\diagup O\cdot SiO_3 \equiv (AlFe)_3 \\ - O\cdot SiO_3 \equiv Al \\ \diagdown O\cdot SiO_3 \equiv Al\end{array}$$

Xenolith — Fibrolith — Topas

$$Al\begin{array}{l}\diagup O\cdot SiO_3 \equiv KH_2 \\ - O\cdot SiO_3 \equiv Al \\ \diagdown O\cdot SiO_3 \equiv Al\end{array} \qquad Al\begin{array}{l}\diagup BO_2 \\ - O\cdot SiO_3 \equiv R_3 \\ \diagdown O\cdot SiO_3 \equiv R\end{array} \qquad Al\begin{array}{l}\diagup O\cdot Si_3O_7 \equiv K \\ - O\cdot Si_3O_7 \equiv Al \\ \diagdown O\cdot Si_3O_7 \equiv Al\end{array}$$

Muscovit — Turmalin — Orthoklas.

Silicium und Phosphor.

Kieselphosphorsäure, SiP_2O_7. Skey hatte durch Schmelzen von Quarz oder eines Silicates mit kohlensaurem und phosphorsaurem Alkali, Zersetzen der Schmelze mit Salzsäure, Waschen der abgeschiedenen Kieselsäure bis zum Verschwinden der Phosphorsäure im Filtrat und Behandlung dieser Kieselsäure mit Ammoniak eine Lösung erhalten, aus welcher Chlormagnesiumammoniak eine Gallerte fällte, die durch Essigsäure in zurückbleibende Kieselsäure und in eine phosphorhaltige Lösung zerfiel (85).

Hautefeuille und Margottet erhielten die Kieselphosphorsäure auf folgendem Wege:

Kieselsäure, aus Fluorsilicium abgeschieden, getrocknet, aber nicht stark geglüht, wird durch schmelzende Metaphosphorsäure rasch in Kieselphosphorsäure verwandelt, welche durch kochendes Wasser leicht zu isoliren ist.

Farblose, durchsichtige Krystalle, die nicht auf polarisirtes Licht wirken. Specifisches Gewicht bei $14° = 3·1$. Sie ritzen Glas und schmelzen bei starkem Erhitzen zu klarem, beim Erkalten nicht entglasenden Glase (86).

Die so erhaltene Kieselphosphorsäure ist polymorph. Unter 300° krystallisirt sie hexagonal, gegen 300° in tridymitähnlichen Blättchen, zwischen 700 und 800° in regulären Oktaëdern, zwischen 800 und 1000° in klinorhombischen Prismen. Durch Wasser wird die hexagonale, aber nicht die oktaëdrische und prismatische Modification angegriffen Durch schmelzendes Silbernitrat werden alle Modificationen in Silberphosphat und Kieselsäure umgesetzt (96).

Ein anderes wasserhaltiges Phosphat erhielten dieselben Forscher, als sie Phosphorsäure zum vierten Theile mit Kieselsäure sättigten, die Lösung in einem Platingefäss 7 bis 8 Stunden auf 125° erhitzten und die während dieser Zeit abgeschiedenen kugeligen Massen trockneten. — Das krystallinische Pulver hat die Formel $SiO_2\cdot 2P_2O_5\cdot 4H_2O$, wird durch feuchte Luft zersetzt und löst sich ohne Rückstand in Wasser von 0°, während es durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur in Phosphorsäure und gelatinöse Kieselsäure zerfällt (97).

Silicophosphorsäurechlorid, $SiP_2O_6Cl_2$, erhielt STOKES (98) bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Orthokieselsäureäther, bezw. das Mono-, Di-, Trichlorhydrin desselben:

Darstellung: Man erhitzt das Trichlorhydrin des Orthokieselsäureäthers, $SiCl_3 \cdot OC_2H_5$, mit einem Ueberschuss an Phosphoroxychlorid 2 Stunden auf 180°. Neben Aethylchlorid und Siliciumtetrachlorid entsteht ein weisser, amorpher Körper, den man durch Erhitzen auf 150—200° in einem Strome trockner Luft von Phosphoroxychlorid befreit.

Staubförmiges, amorphes Pulver, welches der leichtesten Varietät der amorphen Kieselsäure sehr ähnlich ist. Es ist ausserordentlich hygroskopisch, in Alkohol leicht und vollständig löslich, noch leichter in Wasser, wobei sich aber Kieselsäurehydrat abscheidet. Beim Erhitzen unter 200° giebt es sehr langsam Dämpfe von Phosphoroxychlorid ab, schnell dagegen bei höherer Temperatur. Bei Rothgluth entweicht Phosphorsäureanhydrid und ein durchsichtiges Glas bleibt zurück.

Fügt man einen Ueberschuss von Silbernitrat zur kalten wässrigen Lösung, die man, ohne dass sie sich zersetzt, mit Hilfe von wenig Alkohol darstellen kann, säuert mit Salpetersäure an und filtrirt vom Chlorsilber ab, so fällt Ammoniak aus dem Filtrat hauptsächlich Silberpyrophosphat. Die Verbindung ist also Silicopyrophosphorsäurechlorid. Die Constitution wird durch eine der folgenden beiden Formeln veranschaulicht:

$$Si \begin{matrix} \diagup O \\ \diagup O \\ \diagdown O \\ \diagdown O \end{matrix} \begin{matrix} > PO \cdot Cl \\ \\ > PO \cdot Cl \end{matrix} \quad \text{oder} \quad SiO \begin{matrix} \diagup O \cdot POCl \diagdown \\ \diagdown O \cdot POCl \diagup \end{matrix} O$$

Silicium und Schwefel.

Schwefelsilicium, SiS_2.

Darstellung: 1. Man glüht in einem Tiegel Kugeln, die mit Hilfe von Oel aus Kieselsäure (aus Fluorsilicium abgeschieden) und Kienruss geformt sind, aus und erhitzt sie in einem Porcellanrohr bis zum beginnenden Erweichen desselben in einem langsamen Strom von ganz trocknem Schwefelkohlenstoffdampf. Das Schwefelsilicium verdichtet sich an den kälteren Theilen des Rohres in langen, weissen, seideglänzenden, asbestähnlichen Nadeln, die unter Luftabschluss aufbewahrt werden müssen (87).

2. Stellt man Siliciumchlorhydrosulfid (s. u.) aus Siliciumchlorid und Schwefelwasserstoff dar und unterwirft das Produkt der Destillation, so hinterbleibt ein Gemenge von Schwefel und Schwefelsilicium, aus welchem man letzteres erhält, wenn man den Schwefel im Stickstoffstrom vorsichtig abtreibt (88).

3. Amorphes, nicht bis zum Glühen erhitztes Silicium verbindet sich bei gelinder Wärme mit Schwefel. Nach dem Erhitzen bis zur Weissgluth im Schwefelgase erhitzt, entzündet es sich und verbrennt unter rother Flamme, doch nur unvollständig, indem das erzeugte Silicium einen Theil vor der Verbrennung schützt (BERZELIUS).

Lange, seideglänzende, asbestartige Nadeln, die bei hoher Temperatur verdampfen (FREMY). Beim Erhitzen an der Luft tritt Verbrennung ein zu schwefliger Säure und Kieselerde, in der Kälte bleibt das Schwefelsilicium in getrockneter Luft unverändert. Feuchte Luft zersetzt, indem Schwefelwasserstoff und Kieselerde gebildet wird, welch letztere wasserfrei, krystallinisch ist und Pseudomorphosen

nach Schwefelsilicium bildet. — Wasser zersetzt unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung. Die dabei gebildete Kieselsäure bleibt in Lösung. — Salpetersäure zersetzt heftig unter Bildung von Schwefelsäure. Weingeist und Aether wirken schon in der Kälte, organische, schwefelhaltige Verbindungen bildend (Fremy).

Siliciumchlorhydrosulfid, Trichlorsiliciummercaptan, $SiCl_3 \cdot SH$. Pierre, der diesen Körper zuerst darstellte (89), nahm seine Zusammensetzung fälschlich zu $SiCl_4S$ an. Friedel und Ladenburg (90) stellten die Formel richtig.

Darstellung: In eine mit Chlorsilicium beschickte Retorte leitet man trocknen Schwefelwasserstoff. Dieser belädt sich mit Chlorsiliciumdampf und wird in eine rothglühende Porcellanröhre geleitet, welche in eine gut gekühlte Vorlage mündet. Die sich in letzterer ansammelnde Flüssigkeit wird fractionirt.

Farblose Flüssigkeit von stechend widrigem Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 96° (Friedel und Ladenburg), das specifische Gewicht beträgt 1·45 (Pierre), die Dampfdichte 5·78. (Theorie 5·83). Feuchte Luft, schneller Wasser zersetzt zu Schwefelwasserstoff, Salzsäure, Kieselerde, Schwefel. Brom erzeugt Bromwasserstoff und Siliciumchlorobromid, Natrium vermag den Wasserstoff der Verbindung nicht zu ersetzen; Alkohol im Ueberschuss bildet unter Entbindung von Schwefelwasserstoff und Salzsäure Kieselsäureäthylester; bei Anwendung von 3 Mol. Alkohol auf 1 Mol. Siliciumchlorhydrosulfid wird eine zwischen 164° bis 167° siedende Flüssigkeit, wohl $(C_2H_5)_3 \cdot O_3Si \cdot SH$ erhalten (Friedel und Ladenburg).

Analytisches Verhalten der Kieselsäure (s. Fresenius, Qualitative und quantitative Analyse). Verhalten der Kieselsäure gegen Wasser vergl. pag. 757. Verhalten der Kieselsäure gegen Säuren vergl. pag. 757. Verhalten der Kieselsäure gegen Alkalien vergl. pag. 761. Von andern Reactionen der Kieselsäure bezw. ihrer Salze sind folgende zu erwähnen:

1. Die in Wasser nicht löslichen kieselsauren Salze werden zum Theil durch Salzsäure oder Salpetersäure zersetzt, zum Theil werden sie von derselben selbst beim Kochen nicht angegriffen. Bei der Zersetzung der ersteren scheidet sich in der Regel der grössere Theil der Kieselsäure als gelatinöses, seltener als pulveriges Hydrat aus. Um eine vollständige Abscheidung zu erzielen, dampft man das Ganze zur Trockne, erhitzt unter Umrühren bei einer gleichmässigen, die Siedehitze des Wassers etwas übersteigenden Temperatur, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, erwärmt mit Wasser und filtrirt die unlöslich bleibende Kieselsäure von der die Basen enthaltenden Flüssigkeit ab.

Von den durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silicaten werden manche durch Erhitzen mit einer Mischung von 8 Thln. Schwefelsäurehydrat mit 3 Thln. Wasser unter Abscheidung pulverförmiger Kieselsäure vollständig zersetzt, viele andere werden dadurch einigermaassen angegriffen.

Erhitzt man Silicate, welche beim Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure unter Atmosphärendruck nicht zerlegt werden, im fein gepulverten Zustande mit den Säuren im Autoclaven auf 200°, so werden die meisten vollständig zersetzt.

2. Schmilzt man irgend ein fein zerriebenes Silicat mit 4 Thln. kohlensaurem Natronkali bis zum vollständigen Entweichen der Kohlensäure und kocht dann mit Wasser, so löst sich der grösste Theil der Kieselsäure als kieselsaures Alkali auf, während die alkalischen Erden, die Erden (mit Ausnahme der Thonerde und Beryllerde) und schweren Metalloxyde ungelöst bleiben.

Weicht man die geschmolzene Masse in Wasser auf, setzt, ohne vorher zu

filtriren, Salzsäure oder Salpetersäure hinzu bis zur stark sauren Reaction und behandelt dann nach 1., so bleibt die Kieselsäure ungelöst zurück.

Anstatt des kohlensauren Natronkalis bedient man sich auch des Barythydrats. Man digerirt dann nach dem Schmelzen mit Wasser unter Zusatz von Säuren, und behandelt wie vorher angegeben.

3. Fluorwasserstoffsäure in Gasform oder concentrirter wässriger Lösung wirkt auf Kieselsäure unter Entbindung von Fluorsiliciumgas ein, während eine verdünnte Lösung aus kieselsauren Salzen Kieselfluormetalle bildet:

$$CaSiO_3 + 6HFl = CaFl_6Si + 3H_2O.$$

Letztere gehen beim Erwärmen mit Schwefelsäure in schwefelsaure Salze über, wobei Fluorwasserstoff und Fluorsilicium entweichen.

Mengt man ein Silicat mit 3 Thln. Fluorammonium oder mit 5 Thln. Flussspathpulver, rührt mit Schwefelsäurehydrat zum Brei an und erhitzt in einem Platinschälchen, bis keine Dämpfe mehr entweichen, so verflüchtigt sich alle Kieselsäure als Kieselfluorgas.

4. Hält man über ein Gemenge von 1 Thl. fein gepulverter Kieselsäure oder ebensolchem Silicat mit etwa 2 Thln. gepulvertem, kieselsäurefreiem Kryolith oder Flussspath, welches man mit 46 Thln. concentrirter Schwefelsäure in einem Platintiegel mässig erwärmt, einen starken Platindraht, an dessen zu einem Oehr gebogenen einen Ende ein Wassertropfen hängt, so überzieht sich dieser in Folge der Zerseztung des entweichenden Fluorsiliciumgases mit einem weissen Häutchen von Kieselsäurehydrat.

5. Wird Kieselsäure oder ein kieselsaures Salz mit erdiger oder schwermetallischer Basis mit kohlensaurem Natron am Oehr des Platindrahtes geschmolzen, so entsteht in der schmelzenden Perle ein Aufschäumen durch entweichende Kohlensäure. Die mit reiner Kieselsäure erhaltene Perle ist fast immer klar, die mit Silicaten erhaltene nur dann, wenn die letzteren reich an Kieselsäure sind. — Je nach dem in dem Silicat vorkommenden Verhältniss zwischen Kieselsäure, Natron und sonstigen Basen bleibt die Kieselsäure bei dem Erkalten klar oder nicht.

6. Taucht man das befeuchtete Oehr eines Platindrahtes in ein gepulvertes kieselsaures Salz oder in ebensolche Kieselsäure, und schmilzt das am Draht Haftende mit Phosphorsalz, so scheidet sich der grösste Theil der Kieselsäure aus und schwimmt in der durch das Schmelzen entstandenen Lösung der Basen als Kieselskelet herum.

Kleine Mengen von Kieselsäure lassen sich, wie J. Hirschwaldt (92) bemerkt, mit Hilfe der Phosphorsalzperle nicht feststellen, da erstere in immerhin beträchtlichen Mengen im Phosphorsalzglase löslich ist. Auch ist eine Anzahl von Silicaten selbst in Form grösserer Splitter mit Leichtigkeit löslich (Zeolithe), während andererseits manche kieselfreie Mineralien, wie z. B. Wawellit, Monazit, Apatit u. a. im Phosphorsalzglase ein ähnliches Verhalten wie die Silicate zeigen.

Quantitative Gewichtsbestimmung der Kieselsäure.

A. Trennung der Kieselsäure von den Basen.

a. In Verbindungen, welche von Salzsäure oder Salpetersäure unter gewöhnlichem Druck zerlegt werden.

Zu diesen Verbindungen gehören die in Wasser löslichen, eine grosse Reihe wasserunlöslicher, sowie viele Silicate, welche an und für sich durch Säuren nicht zerlegbar, die Zerlegbarkeit erreichen, wenn man sie vorher in fein gepulvertem Zustand anhaltend geglüht hat (71).

Die zu untersuchende Substanz wird höchst fein im Achatmörser gepulvert. Dabei ist zu beachten, dass letzterer bei längerem Reiben die zu analysirende Verbindung durch Kieselsäure verunreinigt. Es empfiehlt sich daher, sehr harte Silicate im Stahlmörser zu pulvern, dann zu beuteln und zuletzt durch einen Magneten von Eisentheilchen zu befreien.

Das so erhaltene möglichst feine Pulver trocknet man bis zur Gewichtsconstanz bei 100°, rührt es in einer Platin- oder Porcellanschale mit wenig Wasser zu einem gleichförmigen Brei an, fügt je nach dem Gehalt an Blei und Silber Salpetersäure oder Salzsäure hinzu und digerirt bei sehr gelinder Wärme unter stetem Umrühren so lange, bis die Substanz zersetzt ist. Letzteres erkennt man daran, dass man beim Umrühren mit einem rund geschmolzenen Glasstab kein sandiges Pulver mehr fühlt und kein knirschendes Geräusch mehr wahrnimmt.

Hierauf dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand unter häufigem Umrühren so lange, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen.

Das Trocknen geschieht am sichersten nur im Wasserbade. Es ist zuweilen zweckmässig, die trockne Masse mit Wasser zu befeuchten und von neuem abzudampfen. Will man zur Beschleunigung des Trocknens etwas stärker erhitzen, so bedient man sich am besten eines Luftbades, welches man in einfacher Weise herstellt, indem man die Schale mit der Substanz mittelst eines Drahtgehänges so in eine etwas grössere Silber- oder Eisenschale hängt, dass zwischen den Schalen überall ein geringer, gleich weiter Zwischenraum bleibt. Ein Erhitzen über direktem Feuer hat den Nachtheil, dass an den am stärksten erhitzten Stellen die Kieselsäure leicht wieder mit den abgeschiedenen Basen Verbindungen eingeht, welche durch Salzsäure gar nicht oder nur unvollständig zersetzt werden.

Sobald die Masse erkaltet ist, befeuchtet man sie mit Salzsäure, bis sie halbflüssig erscheint, erwärmt nach einer halben Stunde auf dem Wasserbade, verdünnt mit heissem Wasser, lässt nach dem Umrühren absitzen, decantirt durch ein Filter, rührt die Kieselsäure wieder mit etwas Salzsäure an, wiederholt obige Operationen und bringt dann auch den Niederschlag auf das Filter. Nach dem Auswaschen trocknet man ihn gut und glüht ihn.

Beim Glühen ist äusserste Vorsicht angerathen. Erhitzt man zu rasch, so kommt das Pulver in wallende Bewegung und verursacht durch Verstäuben Verluste. Daher empfiehlt es sich, langsam anzuwärmen und die Temperatur allmählich steigen zu lassen. Die auf dem Filter gesammelte Kieselsäure wird von jenem getrennt verbrannt, im andern Falle hält sie die Probe der Lösung in kohlensaurem Natron nicht aus und hinterlässt mit Flusssäure übergossen und verdampft einen Rückstand.

Es ist unerlässlich, die bei der Analyse erhaltene Kieselsäure auf ihre Reinheit zu prüfen. Dies geschieht am besten, wenn man eine Probe derselben mit mässig concentrirtem kohlensaurem Natron [auf 0·1 Grm. Kieselsäure 6 Cbcm. gesättigte Natriumcarbonatlösung und 12 Cbcm. Wasser (72)] 1 Stunde lang in einer Platin- oder Silberschale im Wasserbade erhitzt. Reine Kieselsäure löst sich darin vollständig.

Oder man übergiesst eine Probe der Kieselsäure mit Flusssäure und etwas Schwefelsäure. Beim Verdampfen verflüchtigt sich reine Kieselsäure vollständig.

b) In Verbindungen, welche durch Salzsäure oder Salpetersäure unter gewöhnlichem Druck nicht zerlegt werden.

α) Aufschliessung mit kohlensauren Alkalien.

Man zerreibt die zu analysirende Substanz möglichst fein und giebt sie mit der 3- bis 4fachen Menge trocknen, reinen, kohlensauren Natrons oder kohlen-

sauren Natron-Kalis in einen Platintiegel, der nur halb gefüllt sein darf, in welchem man das Gemenge mittelst eines Glasstabes gut durcheinanderrührt und erhitzt zunächst bei nur mässiger Temperatur, die die Masse zusammensintern und die Kohlensaure leicht, ohne Spritzen, entweichen lässt. Dann erhitzt man über dem Gebläse so lange, bis die Masse ruhig fliesst und keine Blasen mehr zeigt. Den noch fast glühenden Tiegel stellt man auf eine kalte, dicke, blanke Eisenplatte, auf welcher er sich rasch abkühlt. Nach dem Erkalten bringt man ihn in ein Becherglas, übergiesst mit der 10- bis 15fachen Menge Wasser, erhitzt eine halbe Stunde und setzt alsdann nach und nach Salzsäure oder Salpetersäure hinzu, indem man darauf achtet, dass durch das Entweichen der Kohlensäure keine Verluste entstehen.

Nach vollständiger Lösung der Masse erwärmt man zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure noch weiter, verdampft das Ganze in einer Platinschale und behandelt den Rückstand, wie oben angegeben.

β) Aufschliessung mit Fluorverbindungen.

1. Mit wässriger Flusssäure.

Um die Silicate der Flusssäure zugänglicher zu machen, glüht man sie zunächst in fein gepulvertem Zustande längere Zeit aus. Dann übergiesst man das Pulver in einer Porcellanschale tropfenweise unter stetem Umrühren mit einem Platinspatel mit ziemlich concentrirter, etwas rauchender Flusssäure, bis die Masse zu einem dünnen Brei wird, erwärmt auf einem Wasserbade bei nur mässiger Temperatur und setzt dann mit gleichen Theilen verdünntes Schwefelsäurehydrat hinzu. Um den Ueberschuss an letzterem zu vertreiben, erhitzt man nach dem Verdampfen der Masse bei 100° letztere etwas hoch über der Flamme, lässt erkalten, befeuchtet mit stark concentrirter Salzsäure, fügt nach einigen Stunden Wasser hinzu und erwärmt gelinde. — Es braucht wohl kaum hinzugefügt zu werden, dass hier die Kieselsäure aus der Differenz bestimmt wird.

2. Mit Flusssäure und Salzsäure.

Nach MITSCHERLICH (73) wendet man mit Vortheil ein Gemenge beider Säuren an; so löst sich 1 Grm. feingeschlämmter Feldspath mit 40 Cbcm. Wasser, 7 Cbcm. 25proc. Salzsäure und 3·5 Cbcm. Flusssäure versetzt, in 3 Minuten vollständig, wenn das Gemenge bis fast zum Siedepunkt erhitzt wird. Dann fügt man 4 Cbcm. Schwefelsäure hinzu, filtrirt vom schwefelsauren Baryt und verdampft das Filtrat, bis alle Flusssäure entwichen ist.

3. Mit gasförmigem Fluorwasserstoff.

Man befeuchtet 1 bis 2 Grm. des höchst fein gepulverten Silicates, welches in möglichst dünner Schicht in einem ganz flachen Porcellanschälchen sich befindet, mit verdünnter Schwefelsäure und stellt letzteres auf einen geeigneten Untersatz aus Blei in eine ebensolche Büchse, welche 6 Zoll Durchmesser und 6 Zoll Höhe hat und in der man unmittelbar zuvor eine 0·5 Zoll hohe Schicht Flussspathpulver mit concentrirter Schwefelsäure zum Brei angerührt hat. Nach dem Einsetzen der Schale deckt man mit einem Bleideckel zu und erwärmt gelinde. In einigen Stunden ist die Reaction beendet. Man zersetzt die Kieselfluormetalle mit Schwefelsäure, vertreibt den Ueberschuss an letzterer, und verfährt weiter wie oben angegeben (74).

Erhitzt man das fein gepulverte, in einem Platinschiffchen befindliche Silicat in einer Platinröhre unter Durchleiten von trocknem Fluorwasserstoff, so wird das Silicat ebenfalls quantitativ zersetzt (75).

4. Mit Fluorammonium.

Ganz feines Silicatpulver wird mit dem 4fachen Gewicht von Fluorammonium in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure angefeuchtet und im Wasserbade so lange erhitzt, bis kein Fluorsilicium und Fluorwasserstoff mehr entweicht. Nach darauffolgendem nochmaligen Zusatz von Schwefelsäure verfährt man nach 1. (76).

ROSE erhitzt das Silicat mit der 7fachen Menge Fluorammonium und Wasser erst gelinde, dann allmählich zur Rothgluth, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln, und behandelt dann den Rückstand mit Schwefelsäure (77).

5. Mit andern Fluorverbindungen.

Manche Silicate, wie z. B. Beryll und Zircon, widerstehen der Flusssäure mehr oder weniger, lassen sich aber leicht dadurch aufschliessen, dass man sie mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium zusammen schmilzt (78) oder sie mit 3 Thln. Fluornatrium, dann mit 12 Thln. saurem schwefelsaurem Kali durch allmähliche Temperaturerhöhung zum ruhigen Fluss bringt (79).

γ) Aufschliessung mit Barythydrat oder kohlensaurem Baryt.

1. In einem Platintiegel erhitzt man ein Gemenge von 1 Thl. höchst fein gepulvertem Silicat mit 4 bis 6 Thln. kohlensaurem Baryt während mindestens einer halben Stunde über einem guten Gasgebläse.

2. Man mengt 1 Thl. Silicat innig mit 4 bis 5 Thln. krystallwasserfreiem Barythydrat, überdeckt mit einer Lage von kohlensaurem Baryt und erhitzt das Ganze im Silbertiegel über der Bunsenflamme. — Will man Platingefässe dazu benutzen, so schmilzt man in diesen zunächst 4 bis 5 Thle. Chlorcalcium, trägt dann 1 Thl. Barythydrat ein und schmilzt auch dieses. Nach dem Erkalten fügt man etwa 1 Thl. des sehr fein gepulverten Silicats hinzu, erhitzt anfangs schwach und erst dann stark, wenn keine Gasentwicklung mehr zu bemerken ist (80).

SMITH erreicht dasselbe durch Schmelzen von 1 Thl. Silicat mit 3 bis 4 Thln. kohlensaurem Baryt und 2 Thln. Chlorbarium.

δ) Aufschliessung mit Kalk und Kalksalzen.

DEVILLE empfiehlt 1 Thl. Silicatpulver mit 0·3 bis 0·8 Thln. kohlensaurem Kalk zusammenzuschmelzen (82) — was nach FRESENIUS bei vielen Silicaten ohne Erfolg ist.

SMITH räth, 0·5 bis 1·0 Grm. Silicatpulver mit 1 Grm. durch gestörte Krystallisation erhaltenen feinkörnigen Salmiak und 8 Grm. durch Fällung mit kohlensaurem Ammon in der Hitze erhaltenen kohlensauren Kalk zusammenzuschmelzen, wobei eine ganz besondere Art von Apparaten angewandt werden muss (83).

ε) Aufschliessung mit Salzsäure oder Schwefelsäure in geschlossenen Röhren.

Diejenigen Silicate, welche sich durch Säuren unter gewöhnlichem Druck nicht aufschliessen lassen, werden aufschliessbar, wenn man sie mit 25procentiger Salzsäure oder mit einer Mischung von 3 Gewichtstheilen concentrirter Schwefel-

säure und 1 Gewichtstheil Wasser im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden auf 200—210° erhitzt. — Diese Methode hat den Vorzug, dass vorhandenes Eisenoxydul als solches in Lösung kommt und genau bestimmt werden kann.

Um die Fehler zu vermeiden, welche dieser Methode dadurch anhaften, dass das Glas bei der hohen Temperatur durch die Säuren angegriffen wird, verfährt JANNASCH folgendermaassen (101):

Das äusserst fein gepulverte Mineral wird in ein längliches Platinrohr gegeben und in diesem mit 100 Cbcm. Chlorwasserstoffsäure (4 Vol. concentrirte Salzsäure + 1 Vol. Wasser) übergossen. Nach dem Verschliessen des Platinrohres wird dasselbe in ein schwer schmelzbares Glasrohr gethan, letzteres mit Chlorwasserstoffsäure so weit gefüllt, dass das Platinrohr sich bis zur Hälfte darin befindet, die Luft aus dem Glasrohr durch Kohlensäure vertrieben, zugeschmolzen und 10—12 Stunden auf 190—210° erhitzt. — Bei der Verarbeitung wird etwas in Lösung gegangenes Platin durch Schwefelwasserstoff ausgefällt.

c) Gemenge von durch Säuren aufschliessbarer und nicht aufschliessbarer Silicate.

Diese Gemenge, z. B. Phonolithe, Thonschiefer, Basalte etc. bedürfen einer besonderen Behandlung.

Nachdem man in einer gleichförmigen, lufttrocknen, feingepulverten Probe die Feuchtigkeit durch Trocknen bei 120° bestimmt hat, behandelt man eine zweite mit mässig concentrirter Salzsäure längere Zeit bei gelinder Hitze, lässt im Wasserbade eintrocknen, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, setzt Wasser zu und filtrirt. Oefters aber ist es besser, das Pulver mit 15proc. Salzsäure einige Tage in gelinder Wärme zu digeriren und dann ohne weiteres abzufiltriren. Den unlöslichen Rückstand, welcher neben dem unzerlegten Silicat die ausgeschiedene Kieselsäure des zerlegten enthält, wäscht man gut mit salzsäurehaltigem Wasser aus und trägt ihn noch feucht in kleinen Portionen in eine in einer Platinschale enthaltene kochende Lösung von kohlensaurem Natron, erhält einige Zeit im Kochen und filtrirt jedesmal heiss unter Anwendung eines Heisswassertrichters durch ein gewogenes Filter.

Nach dem Ansäuern des Filtrates und Eindampfen erfährt man die Menge der dem zersetzbaren Silicat entsprechenden Kieselsäure.

Das ungelöste Silicat trocknet man bei 120°, wägt und zieht dessen Gewicht sammt dem der Feuchtigkeit von der zur Analyse genommenen Substanz ab. Man erhält so die Menge des zersetzten Silicats in feuchtigkeitsfreiem Zustand. Das ungelöste Silicat analysirt man nach b).

B. Trennung der Kieselsäure von Säuren.

a. In durch Salzsäure aufschliessbaren Verbindungen

geschieht diese Trennung durch mehr oder weniger lange fortgesetzte Digestion mit Salzsäure oder Salpetersäure, mit nachherigem Eindampfen (s. o.) Ist jedoch Borsäure vorhanden, oder ein Fluormetall, so lässt sich diese Methode nicht anwenden, man muss dann nach b) verfahren. — Bei Gegenwart von Phosphorsäure hält die Kieselsäure stets einen kleinen Antheil derselben zurück, der sich durch Waschen mit angesäuertem Wasser nicht entziehen lässt (84). Man behandelt daher die Kieselsäure nach dem Auswaschen mit Wasser andauernd mit wässrigem Ammoniak, wodurch die Kieselsäure bis auf einen ganz geringen Rest von der Phosphorsäure befreit wird. Die ammoniakalische Lösung dampft man zuletzt

unter Zusatz von etwas Salzsäure ein, löst in Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure, filtrirt die vom Ammoniak gelöste Kieselsäure ab und bestimmt im Filtrat den Rest der Phosphorsäure.

b) In durch Salzsäure nicht aufschliessbaren Verbindungen.

Man schmilzt mit kohlensaurem Natron-Kali (s. o.) und behandelt den Rückstand nach B,a, oder man fällt aus der bei Auskochen des Rückstandes mit Wasser erhaltenen Flüssigkeit die in Lösung übergegangene Kieselsäure durch Erwärmen mit kohlensaurem Ammon und aus dem Filtrate den letzten Antheil der Kieselsäure durch eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammon. Das kieselsaure Zinkoxyd zersetzt man mit Säuren.

Borsäure und Phosphorsäure finden sich quantitativ in dem letzten alkalischen Filtrat.

Gewichtsbestimmung des Siliciums in organischen Verbindungen.

Man löst die zu untersuchende Substanz unter Erwärmen in ca. 20 Cbcm. Schwefelsäure, der man je nach Bedürfniss eine entsprechende Menge von rauchender Schwefelsäure zufügt und lässt dann aus einer Bürette einige Cubikcentimeter concentrirter Chamäleonlösung vorsichtig hinzutropfen. Nachdem die Flüssigkeit farblos geworden ist, giebt man eine neue Menge Permanganat hinzu und fährt damit fort, bis die Substanz vollständig oxydirt ist. Bei dieser Art des Operirens scheidet sich alle Kieselsäure in Form von Anhydrid aus. Dieses wird sorgfältig von Mangan gereinigt, geglüht und gewogen (102).

A. MATZDORFF.

Druckfehlerverzeichniss.

Seite 16, Zeile 24 v. o. lies statt »Phenyl-o-tolyl-αγ-piperazin« »Phenyl-o-tolyl-αγ-diacipiperazin«.

„ 36, „ 7 v. o. lies statt »v-Aethylen-αα'-tetramethylendipyrrol« »v-Aethylen-αα'-tetramethyldipyrrol«.

„ 98, „ 9 v. u. lies statt »Queksilberoxyd« »Quecksilberoxyd«.

„ 150, „ 24 v. o. lies statt »Mercuribromidammoniumchlorid« »Mercuribromidammoniumbromid«.

„ 215, „ 3 v. o. lies statt »Natrium-Rhodiumsesquichlorid« »Natrium-Rutheniumsesquichlorid«.

„ 320, „ 23 v. u. lies statt »Tetrabrom-o-Phenyldipropionsäure« »Tetrabrom-o-Phenylendipropionsäure«.

„ 323, „ 13 v. u. lies statt »Diphenyläthandicarbonsäure« »Diphenylenäthandicarbonsäure«.

„ 712, „ 9 v. o. lies statt »Silberseleniat-Amoniak« »Silberseleniat-Ammoniak«.

Register für Band X.

Pyron.

Quecksilber.

Dreibasische Säuren der Fettreihe.

Breslau, Eduard Trewendt's Buchdruckerei
(Setzerinnenschule).





